

Abstract

The sulfur content of liquid cracking products of the catalytic cracking process is reduced by the use of a sulfur reduction catalyst composition comprising a porous molecular sieve which contains a metal in an oxidation state above zero within the interior of the pore structure of the sieve as well as a rare earth component which enhances the cracking activity of the cracking catalyst. The molecular sieve is normally a faujasite such as USY. The primary sulfur reduction component is normally a metal of Period 4 of the Periodic Table, preferably vanadium. The preferred rare earth metal is cerium. The sulfur reduction catalyst may be used in the form of a separate particle additive or as a component of an integrated cracking/sulfur reduction catalyst.

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C10G 11/18

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99122963.0

[43]公开日 2000 年 8 月 2 日

[11]公开号 CN 1261618A

[22]申请日 1999.12.28 [21]申请号 99122963.0

[30]优先权

[32]1998.12.28US [33]US[31]09/221539

[32]1998.12.28US [33]US[31]09/221540

[71]申请人 美孚石油公司

地址 美国弗吉尼亚州

共同申请人 格雷斯公司

[72]发明人 郑武正 T·G·罗贝里 赵惠京

S·K·珀内尔 赵新进

A·W·彻斯特

M·S·齐巴思

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其源

权利要求书 4 页 说明书 39 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 在流化催化裂化过程中的汽油脱硫方法

[57]摘要

催化裂化过程中液体裂化产物的硫含量是利用脱硫催化剂组合物降低,所述的脱硫催化剂组合物包括一种多孔的分子筛,而该分子筛包含零价以上氧化态和在分子筛孔结构内的金属组分和提高裂化催化剂裂化活性的稀土组分。分子筛一般是八面沸石例如 USY。主脱硫组分通常是周期表第 4 周期的一种金属,优选钒。优选的稀土金属是铈。脱硫催化剂可以以分散的颗粒添加剂或作为综合的裂化/脱硫催化剂的组分的形式使用。

ISSN 1000-8-4274

权 利 要 求 书

1. 一种催化裂化的石油馏分的脱硫方法，该方法包括在高温和在裂化催化剂和产物脱硫催化剂的存在下，将含有有机硫化合物的石油原料馏分催化裂化，生产降低硫含量的液体裂化产物，所述的产物脱硫催化剂包括多孔的分子筛，该分子筛具有：(1) 第一金属组分，其中包括位于分子筛孔结构内部的零价以上氧化态的金属和(2) 第二金属组分，其中包括位于分子筛孔结构内部的至少一种稀土元素。
2. 按权利要求 1 的方法，其中产物脱硫催化剂包括大孔径或中等孔径沸石作为分子筛组分，以及至少一种钒、锌、铁、钴或镓作为第一金属组分。
3. 按权利要求 2 的方法，其中大孔径沸石包括八面沸石。
4. 按权利要求 2 的方法，其中第一金属组分包括钒。
5. 按权利要求 2 的方法，其中第二金属组分包括单独的镧或镧与铈的组合。
6. 按权利要求 2 的方法，其中第二金属组分包括铈。
7. 按权利要求 1 的方法，其中第二金属组分存在的量为催化组合物重量的 1-10 重量%。
8. 按权利要求 1 的方法，其中产物脱硫催化剂包括 UCS 为 2.420-2.460 nm，体相硅石：矾土的比例为至少 5.0 的 USY-沸石作为分子筛组分，零价以上氧化态的至少一种锌或钒作为第一金属组分，单独的铈或铈与镧的组合作为第二金属组分。
9. 按权利要求 1 的方法，其中脱硫催化剂是分散颗粒添加剂催化剂。
10. 按权利要求 1 的方法，其中降低硫含量的液体裂化产物包括汽油馏分，循环油馏分和燃料油馏分，其中循环油馏分和燃料油馏分的沸点在汽油馏分之上。
11. 一种流化催化裂化方法，其中在循环催化剂再循环裂化过程中，通过与由粒径为 20-100 微米的颗粒组成的循环可流化催化裂化催化剂组成接触，将含有有机硫化合物的重烃原料催化裂化为更轻的产物，其特征在于：
 - (1) 在催化裂化条件下操作的催化裂化区中，通过与再生的裂化催化剂组成接触，将原料催化裂化，以制备包括裂化的产物和含焦炭与可汽提烃的裂化

区流出物;

(2) 将流出物混合物排出并分离为富含裂化产物的气相和包括用过的催化剂的富含固体相;

(3) 除去作为产物的气相, 并分馏气相, 生成包括汽油的液体裂化产物;

5 (4) 汽提富含固体的用过的催化剂相, 从催化剂上除去吸留的烃类;

(5) 将催化剂从汽提器输送到催化剂再生器;

(6) 通过与含氧的气体接触, 再生汽提过的催化剂, 以制备再生的催化剂;

和

(7) 将再生过的催化剂再循环到裂化区, 与另外数量的重烃原料接触, 其中, 在包括多孔分子筛的产物脱硫催化剂存在下, 通过进行催化裂化来降低液体裂化产物的硫含量, 所述的多孔分子筛具有(1) 第一金属组分, 其中包括位于分子筛孔结构内部的零价以上氧化态的金属和(2) 第二金属组分, 其中包括位于分子筛孔结构内部的至少一种稀土元素。

12. 按权利要求 11 的方法, 其中裂化催化剂包括在载体上的八面沸石。

15 13. 按权利要求 12 的方法, 其中产物脱硫催化剂包括大孔径或中等孔径沸石作为分子筛组分, 钒作为第一金属组分, 单独的铈或铈与至少一种其它的稀土金属的组合作为第二金属组分。

14. 按权利要求 13 的方法, 其中产物脱硫催化剂的大孔径沸石包括八面沸石。

20 15. 按权利要求 11 的方法, 其中第一金属组分包括钒。

16. 按权利要求 11 的方法, 其中第二金属组分包括单独的镧或镧与铈的组合。

17. 按权利要求 11 的方法, 其中第二金属组分包括铈。

18. 按权利要求 11 的方法, 其中第二金属组分的量为催化组合物重量的
25 1-10 重量%。

19. 按权利要求 11 的方法, 其中液体裂化产物包括降低硫含量的汽油馏份和沸点在汽油馏分之上的降低硫含量的循环油馏分。

20. 一种在催化裂化过程中, 降低催化裂化汽油馏分的硫含量的可流化的催化裂化产物脱硫催化剂组合物, 该组合物包括粒径为 20-100 微米的可流化颗粒的(1)多孔分子筛组分, (2) 第一金属组分, 其中包括位于多孔分子筛孔结构
30

内部的零价以上氧化态的金属和 (3) 第二金属组分, 其中包括位于多孔分子筛孔结构内部的稀土金属。

21. 按权利要求 20 的可流化催化裂化的产物脱硫催化剂组合物, 其中多孔分子筛组分包括多孔烃裂化筛组分。

5 22. 按权利要求 21 的可流化催化裂化产物脱硫催化剂组合物, 其中多孔分子筛组分包括 UCS 为 2.420-2.460nm 和体相硅石: 矾土的比例为至少 5.0 的 USY-沸石。

23. 按权利要求 22 的可流化催化裂化产物脱硫催化剂组合物, 其中多孔分子筛组分包括 UCS 为 2.420-2.435nm 和体相硅石: 矾土的比例为至少 5.0 的
10 USY-沸石。

24. 按权利要求 20 的可流化催化裂化产物脱硫催化剂组合物, 其中含有以沸石的重量计, 0.1-5 重量%钒作为第一金属组分。

25. 按权利要求 24 的可流化催化裂化产物脱硫催化剂组合物, 其中包括铈和至少一种其它稀土元素的组合作为第二金属组分。

15 26. 按权利要求 20 的可流化催化裂化产物脱硫催化剂组合物, 其中包括铈作为第二金属组分。

27. 按权利要求 20 的可流化催化裂化产物脱硫催化剂组合物, 其中金属组分已经被引入沸石, 在沸石孔内作为交换的阳离子。

28. 按权利要求 20 的可流化催化裂化产物脱硫催化剂组合物, 其中该组
20 合物是与一种作为流化裂化催化剂添加剂的载体组分一起配制的。

29. 按权利要求 20 的可流化催化裂化产物脱硫催化剂组合物, 其中该组合物被配制成综合的可流化催化裂化/产物脱硫催化剂, 用于裂化重烃原料来制备包括汽油的液体裂化产物并用于在催化裂化期间降低催化裂化汽油馏分的硫含量, 该组合物包括粒径为 20-100 nm 的可流化的颗粒的烃裂化组分, 该烃裂
25 化组分包括沸石分子筛, 含有位于沸石孔结构内部的 (1) 第一金属组分, 其中包括钒、锌、铁、钴和镓的至少一种和 (2) 第二金属组分, 其中包括至少一种稀土元素。

30. 按权利要求 29 的综合的可流化催化裂化/产物脱硫催化剂, 其中该催化剂含有以沸石的重量计, 0.1-5 重量%的钒作为第一金属组分。

30 31. 按权利要求 29 的综合的可流化的催化裂化/产物脱硫催化剂, 其中第

二金属组分包括铈和至少一种其它的稀土元素的组合，其量为催化剂重量的 1-5 重量%。

32. 按权利要求 29 的总的可流化催化裂化 / 产物脱硫催化剂，其中第二金属组分包括一种铈的组合，其量为催化剂重量的 1-5 重量%。

5 33. 按权利要求 29 的总的可流化催化裂化 / 产物脱硫催化剂，其中沸石分子筛包括 UCS 为 2.420-2.460nm 和体相硅石：矾土的比例为至少 5.0 的 USY 沸石。

34. 按权利要求 32 的总的可流化的催化裂化 / 产物脱硫催化剂组合物，其中多孔分子筛组分包括 UCS 为 2.420-2.435 nm 和体相硅石：矾土的比例为至少 5.0 的 USY 沸石。

10 35. 按权利要求 29 的总的可流化的催化裂化 / 产物脱硫催化剂，其中该催化剂是与载体组分和作为裂化组分的八面沸石一起配制成总的流化裂化/脱硫催化剂的。

2

说明书

在流化催化裂化过程中的汽油脱硫方法

5 本发明涉及降低通过催化裂化方法所生产的汽油和其它石油产物中的硫含量。本发明提供了用于降低产物硫含量的催化组合物和利用这种催化组合物降低产物硫含量的方法。

催化裂化是一种在工业上大规模应用的石油精炼方法，特别是在美国，精制汽油混和池的大部分是通过催化裂化生产的，而这种精制汽油的几乎全部都是来自流化催化裂化（FCC）方法。在催化裂化方法中，在催化剂存在下，重
10 烃馏分通过在高温下发生的反应转化成较轻的产物，其大部分转化或裂化反应发生在气相中。因此原料转化成汽油、馏出物和其它的液体裂化产物以及每分子有 4 个或小于 4 个碳原子的较轻的气态裂化产物。这种气体是由部分烯烃和部分饱和烃组成。

15 在裂化反应过程中，被称为焦炭的某些重烃物料沉积在催化剂上，这就降低了催化剂的催化活性，因此催化剂需要进行再生。在吸留的烃从用过的裂化催化剂除去后，通过烧掉焦炭实现催化剂的再生和恢复催化的催化活性。所以，催化裂化的三个特征步骤可以区分为：烃类转化成轻产物的裂化步骤、除去吸留在催化剂上的烃的汽提步骤和从催化剂烧掉焦炭的再生步骤。然后再生的催
20 化剂返回裂化步骤再利用。

催化裂化原料通常含有有机硫化物形态的硫，例如硫醇、硫化物和噻吩。在裂化过程中，裂化过程产物中相应地也含有硫杂质，即使约一半的硫被转化成硫化氢，但是大部分非噻吩硫化物被催化分解。在裂化产物中硫的分布取决于许多因素，这些因素包括：原料、催化剂的类型、添加剂的存在、转化率
25 和其它的操作条件，但是无论如何，一定比例的硫易于进入轻汽油馏分或重汽油馏分，并流入到产物池中。随着应用于石油产品的环境法规的日益加强，例如在新配方汽油（RFG）的规定中，对应其后燃烧过程进入空气的硫氧化物和其它的硫化物的有关流出物的产品的硫含量被降低了。汽油硫含量对硫氧化物（ SO_x ）的排放不仅是非常重要，而且对汽车催化转化器的硫中毒也十分重
30 要。催化转化器的硫中毒将产生氮氧化物（ NO_x ）之类的其它排放问题。

在美国,鉴于车用汽油作为客车车用燃料的卓越位置,环境的关心高度集中在车用汽油的硫含量。但是这种关心也延伸到从催化裂化过程得到的包括轻循环油(LCO)的高沸点馏出物馏分和燃料油馏分(轻质燃料油 LFO 和重质燃料油 HFO)。这些产物中,已经长期利用加氢脱硫方法降低这些产物馏分中的硫含量,并且一般来说这种方法被证明是有效的。然而,由于硫化物特别是提高了沸点的取代的苯并噻吩提高了难熔特性,所以高沸点馏分不象低沸点馏分那样容易脱硫。在 LCO 加氢脱硫过程中,苯并噻吩和二苯并噻吩的甲基和/或烷基取代使有机硫的脱硫反应性显著地降低,而且使它们变成了“硬硫”或“难熔硫”。Girgis 和 Gates 评论(Ind.Eng.Chem.,30,1991,2021-2058)指出,进入 4-位或进入 4-位和 6-位的甲基取代物使脱硫活性降低一个数量级。Houalla 等报道活性降低 1-10 个数量级(M.Houalla 等,journal of Catalysis,61,1980,523-527)。Lamure-Meille 等提议,烷基的位阻现象产生了甲基取代的二苯并噻吩的低反应性(Lamure-Meille 等,Applied Catalysis A:General 131.1995,143-157)。显而易见,高沸点催化裂化产物作为加氢脱硫过程原料的利用,促进在这些裂化馏分中更难熔有机硫的降低。

在 FCC 原料开始裂化之前,通过加氢处理从 FCC 原料中除去硫是一种已知的方法。这种方法虽然非常有效,但是由于氢气耗量大,使设备的投资费用和运行费用都高。另一种方法是通过加氢处理从裂化产物中除去硫。这种方法同样有效,但是其缺点是当高辛烷的烯烃饱和时,有价值的产物辛烷会受到损失。

从经济的观点看,希望在裂化过程本身中实现除去硫,这是因为这能使汽油混和池中的主要组分脱硫而不需要附加的处理。为了在 FCC 工艺循环过程中除去硫,已经开发出了各种各样的催化材料,但是迄今为止,许多研究都集中在从再生器的烟气中除去硫。Chevron 早期开发的方法是利用铝化合物作为添加剂加入裂化催化剂组的成中吸附 FCC 再生器中的硫氧化物;在进料中进入工艺过程的吸附的硫化物在循环的裂化段作为硫化氢释放出来,并通到装置的产品回收段,在此被除去。参见 Krishna 等, Additives Improve FCC Process, Hydrocarbon Processing, 11/1991 59-66 页。虽然从再生器的烟气中除去硫,但是实际上对产品的硫含量没有多大的影响。

从再生器除去硫氧化物的供选择的方法是使用镁-铝尖晶石作为加入

FCCU 的循环裂化催化剂组成(catalyst inventory)中的添加剂。在该方法中所使用的添加剂命名为 DESOX™, 该方法获得了显著的商业成功。这种类型的除去硫的添加剂的专利实例包括 US4,963,520、US4,957,892、US4,957,718、US4,790,982 等。然而也没有明显降低产品中的硫含量。

5 用于降低液体裂化产物中的硫含量的催化剂添加剂是按 Wormsbecher 和 Kim 的 US5,376,608 和 US5,525,210 所述的方法, 利用矾土载持的路易斯酸的裂化催化剂添加剂生产降低硫含量的汽油, 但是这种体系没有取得有意义的商业成功。所以仍需要降低液体催化裂化产物硫含量的有效的催化剂。

在 1998 年 8 月申请的美国专利申请号 09/144607 中, 我们已经公开了可
10 用于催化裂化过程中并能够降低裂化过程的液体裂化产物硫含量的催化材料。这些脱硫催化剂除了包括多孔的分子筛组分外, 还包括在该筛的孔结构内部的零价以上氧化态的金属。在许多情况下, 分子筛是一种沸石, 并且它可以是一种具有与大孔沸石, 例如 β -沸石或 USY 沸石, 或者与中孔沸石, 例如 ZSM-5 的特征一致的沸石。非-沸石分子筛, 例如 MeAPO-5、MeAPSO-5 和中孔的结
15 晶材料, 例如 MCM-41 也可以用作催化剂的分子筛组分。已经发现钒、锌、铁、钴和镓之类的金属, 对降低汽油的硫含量有效, 其中钒是优选的金属。当作为分散颗粒添加剂催化剂使用时, 这些物料与活性催化裂化催化剂(通常是一种八面沸石, 例如 Y-沸石, 特别是 USY-沸石)组合使用, 加入流化催化裂化(FCC)装置中的工艺烃燃料中, 生产低硫产物。由于脱硫催化剂的分子筛
20 组分例如 USY-沸石本身是一种有效的裂化催化剂, 因此它也能够作为综合的裂化/脱硫催化剂体系使用, 例如包括 USY-沸石作为活性裂化组分和脱硫的分子筛组分与加入的载体材料例如硅石、粘土和提供脱硫功能的金属例如钒一起的体系。

在制备 FCC 催化剂中的其它考虑是催化剂的稳定性, 特别是水热稳定性,
25 这是因为裂化催化剂在使用过程中要暴露于还原(在裂化步骤中)、接着用蒸汽汽提和然后氧化再生的重复循环中, 所述的氧化再生从焦炭(一种富含碳烃)的燃烧产生大量的蒸汽, 在循环的裂化段期间沉积在催化剂颗粒上。在开发沸石裂化催化剂的早期, 人们发现, 低的钠含量不仅是最佳裂化活性所必需的, 而且也是稳定性所必需的, 还发现稀土元素例如铈和镧可使催化剂具有高水热
30 稳定性的。例如参见 Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts, Venuto 等人,

Marcel Dekker, New York, 1979, ISBN 0-8247-6870-1。

现在，我们已经开发出了可用于催化裂化过程中的催化材料，它能够改进裂化过程特别是包括汽油和中等裂化馏分的液体产物的硫含量的降低。本发明脱硫催化剂与美国专利申请号 09/144,607 所述的相似部分在于零价以上的氧化态的金属组分存在于催化剂组合物的分子筛孔结构中，其中同样是优选钒。然而，在本申请中，组合物还包括一种或一种以上的稀土元素，优选铈。我们已经发现，与只含钒或其它金属组分的催化剂相比，稀土元素组分的存在提高了催化剂的稳定性，并且在某些有利的情况下，特别是铈作为稀土元素组分的情况下，由于稀土元素的存在，脱硫活性也提高了。由于稀土阳离子本身没有脱硫的活性，这是令人惊奇的。

本发明的脱硫催化剂可以用作添加剂催化剂的形式与裂化装置中的活性裂化催化剂组合使用，即与循环裂化催化剂组成的传统主要组分组合使用，它通常是一种在载体上的沸石(matrixed zeolite)，含有基于八面沸石，通常基于 Y-沸石的催化剂。供选择地，本发明的脱硫催化剂可以以一种综合的裂化/产品脱硫催化剂体系使用。

按照本发明，除去硫的催化剂组合物包括一种多孔的分子筛，该多孔的分子筛包含 (1) 在分子筛孔结构内部的零价以上氧化态的金属和 (2) 一种稀土组分。在许多情况下，分子筛是一种沸石，而且它可以是具有与大孔沸石例如 β -沸石或 USY-沸石的特性一致的沸石，或与中等孔径沸石例如 ZSM-5 特性一致的沸石。非-沸石分子筛例如 MeAPO-5、MeAPSO-5 以及中孔结晶材料例如 MCM-41 可以用作催化剂的分子筛组分。钒、铈、铁、钴和镓之类的金属是有效的。如果选择的分子筛材料有足够的裂化活性，那么它就可以用作活性催化裂化催化剂组分(一般是八面沸石例如 Y-沸石)，或者不论它本身是否具有任何裂化活性，它都可供选择地用作活性裂化催化剂组分之外的组分。

本发明组合物可用于在流化催化裂化(FCC)装置中处理烃原料，生产低硫汽油和其它的液体产物，例如可以用作低硫柴油混和组分或燃用油的轻循环油。除了在裂化汽油馏分的硫含量实现了很有意义的降低外，本发明的脱硫催化剂材料还能够降低 LCO 和燃料油产品(轻燃料油、重燃料油)的硫含量。在 LCO 中脱硫主要发生在取代的苯并噻吩和取代的二苯并噻吩；除去这些较难熔的硫将提高在随后 LCO 加氢脱硫过程中的脱硫效率。在 HFO 中脱硫可使

从油升级到优质焦的焦化产品。

虽然脱除通常存在于裂化烃产物中硫组分的含金属沸石催化剂组合物的机理不完全清楚,但是确实涉及把原料中的有机硫化物转化成无机硫,因此该工艺过程确实是一个催化过程。在这个过程中,相信是沸石或其它的分子筛提供了不同孔径的择形性,在沸石中金属的位置为硫提供了吸附位置。

附图说明了本发明脱硫组合物的性能,如下所述。

FCC 过程

在催化裂化过程中,本发明的脱硫催化剂用作循环催化剂组成的催化组分,现在这几乎是不变的流化催化裂化(FCC)过程。为方便起见,虽然本发明的添加剂经适当地调整粒径以适于工艺过程的要求后,就可用于原来的移动床型(TCC)裂化过程,但是本发明将参考 FCC 过程进行描述。如下面将讨论的,除了本发明的添加剂加到催化剂组成和在产品回收段一些可能的变化外,操作过程的方式保持不变。因此可以使用传统的 FCC 催化剂,例如 Venuto 和 Habibd 在研究综述中描述的含八面沸石裂化组分的沸石基催化剂,(Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts, Marcel Dekker, New York 1979, ISBN 0-8247-6870-1 和许多其它的来源例如 Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking Handbook, Gulf Publ. Co. Houston, 1995, ISBN 0-88415-290-1。

简而言之,在流化催化裂化过程中,含有有机硫化物的重烃原料,在一循环催化剂循环裂化过程中,通过原料与由粒径为 20—100 微米的颗粒组成的循环可流化的催化裂化催化剂接触发生的反应将原料裂化成轻烃产物。在该循环过程中主要的步骤是:

- (1) 在催化裂化条件下操作的催化裂化区(通常是提升管裂化区),将原料与热再生裂化催化剂源接触,以催化裂化原料,产生包括裂化产物和含焦炭与可汽提的烃的用过的催化剂的流出物;
- (2) 将流出物(通常是在一个或多个的旋风分离器中)排放和分离成富含裂化产物的气相和包括用过的催化剂的富含固体相;
- (3) 将气相作为产物除去,并在 FCC 主柱和与其相连的副柱中进行分馏,生成包括汽油的液体裂化产物;
- (4) 汽提用过的催化剂,通常是用水蒸汽,从催化剂中除去吸留的烃类,此后,将汽提的催化剂氧化再生,产生热再生过的催化剂,然后将它再循

环到裂化区用于裂化另外量的原料。

FCC 过程的原料一般是高沸点的矿物油原料,通常初始沸点至少为 290°C (550°F),而在许多情况下,初始沸点在 315°C(600°F)以上。大部分炼厂的馏出温度将至少是 345°C(650°F),终馏点将随原料的特性或炼厂的操作特性而改变。原料通常是终馏点为 550°C(1020°F)或更高的馏出物例如 590°C(1095°F)或 620°C (1150°F)的馏出物,或是供选择地在原料中可以包括渣油(非馏出物)物料,原料甚至可以全部是渣油物料或大部分是渣油物料。馏出物原料包括瓦斯油之类的未用过的原料,例如重或轻常压瓦斯油,重或轻真空瓦斯油以及裂化的原料如轻焦化瓦斯油或重焦化瓦斯油。可以使用加氢处理过的原料,例如加氢处理过的瓦斯油,特别是加氢处理过的重瓦斯油,但是由于本发明的催化剂可以高效脱硫,因此就可以节省其目的是脱硫的初始加氢处理,而在裂化能力方面的改进仍可实现。

在本发明的方法中,通过实施在脱硫催化剂存在下的催化裂化,液体裂化产物中的汽油部分的硫含量被有效的降低和达到了更可接受的值。

15 FCC 裂化催化剂

本发明的脱硫催化剂组合物可以分散颗粒添加剂的形式加入 FCCU 的主裂化催化剂中,或供选择地它们可用作裂化催化剂的组分提供一个综合的裂化/脱硫催化剂体系。实现所要求的裂化反应和生产低沸点的裂化产物的目前传统的催化剂裂化组分一般是基于八面沸石的活性裂化组分,它通常是 Y-沸石,例如煅烧的稀土交换过的 Y-沸石 (CREY),在美国专利 US3,402,996 号中公开了它的制备方法,在美国专利 US3,293,192 号中公开了超稳化 Y-沸石,和在美国专利 US3,607,043 号及 US3,676,368 号中公开了各种部分交换的 Y-沸石。这些裂化催化剂可从不同的供应商大量而广泛地购得。活性裂化组分通常与载体材料如硅石或矾土以及粘土组合使用,以便得到所希望的机械特性(耐磨性等)和对很活泼的沸石组分或多种组分的活性控制。对有效流化的裂化催化剂的粒径一般为 10-100 微米。如果以分散的颗粒催化剂使用,通常选择脱硫催化剂(和任何其它的添加剂)具有与裂化催化剂相匹配的粒径和密度,以防止在裂化循环过程中组分的分离。

脱硫体系—分子筛组分

30 按照本发明,脱硫催化剂包括包含在分子筛的孔结构内部的零价以上的氧

性(通过 α 值的传统测量)是最佳性能所必需的。实验数据表明, α 值超过10(没有金属含量的分子筛)对适当的脱硫活性是适宜的, α 值在0.2-2000通常是适宜的。当用作添加剂时, α 值为0.2-300代表这些材料酸度的正常范围。

α 测试值是用传统方法测量的固体物料例如分子筛的总酸度,包括它的内部和外部的酸度。该试验在美国专利 3354078 号中公开;催化剂杂志, Vol. 4, p. 527(1965); Vol. 6, p. 278(1966); 和 Vol. 61, p. 395(1980)。在本申请文件中记载的 α 值是在恒定温度 538 °C 下测量的值。

可以对本发明的脱硫催化剂的金属组分提供适合的载体组分的非沸石分子筛材料的实例包括不同硅石-矾土比的硅酸盐(例如金属硅酸盐和钛硅酸盐)、金属铝酸盐(例如锆铝酸盐)、金属磷酸盐、铝磷酸盐例如硅和金属铝的磷酸盐被称为是金属综合的铝磷酸盐(MeAPO 和 ELAPO)、金属综合的硅铝磷酸盐(MeAPSO 和 ELAPSO)、硅铝磷酸盐(SAPO)、锆酸盐和其组合物。对 SAPO's、AlPO's、MeAPO's 和 MeAPSO's 的结构关系的讨论可以找到一些资料,这些资料包括 Stud. Surf. Catal. 37 13-27(1987)。AlPO's 含铝和磷,而在 SAPO's 中,一些磷和/或一些磷和铝都被硅取代。在 MeAPO's 中,存在不同的金属,例如锂、硼、铍、镁、钛、锰、铁、钴、An、镓、锆和砷,除铝和磷外,MeAPSO's 还含硅。 $Me_xAl_yP_zSi_uO_w$ 晶格的负电荷由阳离子补偿,式中 Me 是镁、锰、钴、铁和/或锌。MeAPSO's 在美国专利 US4793984 号中公开。SAPO-型分子筛在美国专利 US4440871 号中公开;MeAPO-型催化剂在美国专利 US4544143 号和 US4567029 号中公开;ELAPO-型催化剂在美国专利 US4500651 号中公开和 ELAPSO 催化剂在欧洲专利申请号 EP159624 号中公开。例如,上述的具体的分子筛,公开在下述专利中。这些专利是:美国专利 US4758419 号公开的 MgAPSO 或 MAPSO;美国专利 US4686092 号公开的 MnAPSO;美国专利 US4744970 号公开的 CoAPSO;美国专利 US4683217 号公开的 FeAPSO 和美国专利 US4935216 号公开的 ZnAPSO。可以使用的具体的硅铝磷酸盐包括 SAPO-11、SAPO-17、SAPO-34、SAPO-37;其它的具体的分子筛包括 MeAPO-5、MeAPSO-5。

可以使用的其它类型的结晶载体材料是由 MCM-41 和 MCM-48 表示的中孔结晶材料组。这些结晶材料公开在美国专利 US5098684 号、US5102643 号和 US5198203 号中。公开在美国专利 US5098684 号中的 MCM-41 的特征是微

孔结构均匀，至少 1.3 nm 直径的孔成六边形排列。在煅烧后，显示出一个至少 d-面间距大于 1.8 nm X-射线衍射谱图和一个指向 d100 值大于 1.8 nm 的六边形电子衍射谱图，这与 X-射线衍射谱图中峰的 d-面间距相一致。这种材料优选的催化形态硅铝酸盐，虽然其它的金属硅酸盐可以使用。MCM-48 有立体结构，可用相似的制备方法制备。

金属组分

两种金属组分加入分子筛载体材料，组成本发明的催化活性组分。例如一种组分是镧或铈和镧混合物的稀土元素。另一种组分称为主脱硫组分，虽然它实现脱硫的方式不清楚，但是如美国专利申请 09/144607 号所讨论的，含钒和其它金属组分的脱硫催化剂组合物用于脱硫这一目的是有效的。为了方便起见，组合物的这一成分在本申请中称为主脱硫组分。为了达到效果，这种金属（或多种金属）应当存在于分子筛的孔结构内部。含金属的沸石和其它的分子筛可以通过下述的步骤制备，这些步骤是：（1）金属（多种）后加到分子筛或含分子筛（多种）的催化剂；（2）合成在骨架结构中含金属原子（多种）的分子筛和（3）合成在沸石孔中具有捕获体相金属离子的分子筛。添加金属组分后，应当进行洗涤除去未键合的离子、干燥和煅烧。这些技术本身是众所周知的。后加金属离子允许将可使用的分子筛材料转化成本发明的添加剂使用，因为简单而经济所以是优选的。可以利用后加金属（多种）的各种各样方法生产我们发明的催化剂，例如，金属离子水溶液的交换，使用金属卤化物盐（多种）的固态交换，金属盐水溶浸渍和金属（多种）的气相沉积。但是，在每一种情况下，实施添加金属，从而使金属组分进入分子筛组分的孔结构中是重要的。

已经发现，当主脱硫组分的金属是以交换的阳离子存在于分子筛组分的孔中时，在裂化过程期间，金属组分的氢转移活性将降低到氢转移反应发生将一般保持在优选金属组分可接受的低值的点。这样在裂化过程中产生的焦炭和轻气会稍微增加，但是仍保持在可允许的极限内。无论如何，由于未饱和的轻烃可用作烷基化的原料并以这种方式循环到汽油池中，所以使用本发明的添加剂没有引起汽油范围烃类的明显的损失。

在裂化过程中，由于产生过量的焦炭和氢气，加入添加剂的金属不应当显示显著地加氢活性。由于这个原因，具有强加氢—脱氢功能的铂和钯之类的贵金属是不希望的。由于相同的理由，强加氢功能的贱金属（多种）和贱金属的

组合也是不希望的, 这些贱金属和贱金属的组合是:、钼、镍-钨、钴-钼和镍-钼。优选的贱金属是周期表的 4 周期, 5、8、9、12、13 族的金属 (IUPAC 分类以前的 VB、VIII、IIB、IIIA 族)。钒、锌、铁、钴和镓是有效的金属, 优选的金属组分是钒。令人惊奇的是, 在 FCC 催化剂组合物中, 钒可以以由于钒通常对沸石裂化催化剂有很严重的影响这种方式被使用, 并且这种影响力在钒抑制剂的研究中得到扩大。例如参见 Wormsbecher 等人的 Vanadium Poisoning of Cracking Catalysts: Mechanism of Poisoning and Design of Vanadium Tolerant Catalyst System, J.Catalysis 100, 130-137(1986)。相信分子筛孔结构内钒的位置固定了钒, 并且防止它变成可以与分子筛组分有害结合的钒酸; 总之, 本发明的含钒作为金属组分的沸石基脱硫催化剂, 在代表 FCC 循环的脱硫和氧化/通入蒸汽的条件下已经进行了重复循环, 同时保持了表明金属不同环境的特征的沸石结构。

当钒载在 USY-沸石上时, 特别适宜用于汽油脱硫。V/USY 脱硫催化剂的产率构成特别有意义。虽然其它的沸石在添加金属后证明有汽油脱硫作用, 但是它们易于把汽油转化成 C_3 和 C_4 气。即使大量转换的 C_3 和 C_4 可以烷基化和再调合返回到汽油中, 但是高 C_4 湿气产率是一个关心的问题, 因为许多精炼厂受湿气压缩机能力的限制。含金属的 USY-沸石与现在的 FCC 催化剂有相似的产率构成; 这就有利的允许被掺入催化剂的 V/USY 沸石的量调节到目的的脱硫量而不受 FCC 装置容量的限制。所以, 在用 USY 表示沸石的 Y-沸石上的钒对在 FCC 中汽油脱硫来说是特别有利的组合。已经发现, 得到特别好的结果的 USY 是单胞尺寸为 2.420-2.460nm, 优选为 2.420-2.450nm, 例如 2.435-2.450nm(后处理)的 USY。在总的脱硫方面, 钒/锌之类的贱金属作为主脱硫组分也是有利的。

在脱硫催化剂中主脱硫金属组分的量为 0.2-5 重量%通常为 0.5-5 重量%(以金属重量相对于分子筛组分重量表示), 但是用量在上述范围之外, 例如 0.10-10 重量%仍发现了一些脱硫效果。当分子筛载于载体上时, 从配方的实用观点看, 相对于催化剂组合物总重量表示的主脱硫金属组分的量, 按全部催化剂的重量计, 一般扩大到 0.1-5 重量%, 优选 0.2-2 重量%。

脱硫催化剂组合物的第二种金属组分包括存在于分子筛孔结构内的稀土金属或(多种)稀土金属, 以交换的阳离子存在于分子筛组分的可交换的位置上。

稀土 (RE) 组分显著地提高了含钒催化剂的稳定性。例如, 与 V/USY 催化剂相比, RE+V/USY 催化剂有更高的活性, 同时得到了相似的汽油脱硫效果。

原子序号为 57-71 的镧系元素, 例如镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽和镱可以这种方法中使用, 但是从商业上易得来说, 一般优选镧和镧与铈的混合物。

5 从脱硫和催化剂的稳定性观点来看, 发现铈是最有效的稀土组分, 因此它的利用是优选的, 如下所述, 虽然用其它的稀土元素也能达到好的结果。

以催化剂组合物的重量计, 稀土元素的量一般为 1-10 重量%, 在许多情况下, 为 2-5 重量%。相对于分子筛的重量, 稀土元素的量一般为 2-20 重量%, 在许多情况下, 为 4-10 重量%, 这取决于分子筛: 载体的比率。铈相对于催化剂组合物的重量可使用铈的量为 0.1-10 重量%, 一般为 0.25-5 重量%, 而相对于分子筛的重量, 一般为 0.2-20 重量%, 在许多情况下为 0.5-10 重量%。

稀土组分通过交换可适宜地加入在分子筛上的分子筛组分中, 或非载持的结晶形态或制成载体催化剂形态。当催化剂组合物用优选的 USY-沸石分子筛配制时, 加入最有效的方式是把稀土离子加入 USY 分子筛 (通常为 2.445-15 2.465nm 单胞尺寸), 随后进行附加的水蒸汽煅烧降低到 USY 的单胞尺寸为 2.420-2.460nm 的值, 此后, 可加入主金属组分 (如果不是已经存在的话)。为了使催化剂有稳定性和满意的裂化活性, USY 应当有低的碱金属 (即钠) 含量; 这通常是在超稳化过程中, 通过铵交换到要求低于 1 重量%, 优选不高于 0.5 重量%的钠含量 (以分子筛的重量计)。

20 加入催化剂组合物的金属成分在某种程度上进入分子筛的孔结构内部。金属可以直接加入晶体或加入载体催化剂。当用优选的 USY 沸石作分子筛组分时, 这可以如上所述地进行, 通过煅烧含稀土组分的 USY 裂化催化剂达到低的单胞尺寸, 然后, 在允许阳离子交换发生的条件下进行离子交换或浸渍, 其结果金属离子被固定在沸石的孔结构内。另一种方案是, 主脱硫组分和稀土金属组分可以加入分子筛组分, 例如 USY-沸石 或 ZSM-5 结晶沸石, 在任何必需煅烧从合成物除去有机物之后, 含金属的组分通过添加裂化组分和载体组分和配制物的喷雾干燥配制成成品催化剂。

当催化剂被配制成综合的催化剂体系时, 优选利用催化剂的活性裂化组分作为脱硫体系的分子筛组分, 例如, 为制备简单和保持控制裂化特性起见, 优30 选八面沸石、USY 沸石两种。但是可以把其它的活性裂化分子筛材料例如 ZSM-

沸石加入综合的催化剂体系，当第二活性分子筛材料的特性例如 ZSM-5 的特性是所希望的时候，这些催化剂体系是有用的。在这两种情况下，应当用控制金属量进行浸渍 / 交换过程，使在分子筛上留下需要数量的位置，使催化由活性裂化组分或存在的第二裂化组分例如 ZSM-5 引起的所要求的裂化反应。

5 脱硫催化剂组合物的利用

通常，利用脱硫催化剂组合物的便利方法是将其作为分散颗粒加入催化剂组成中。在一优选的方案中，USY-沸石用作分子筛组分，由于 USY-沸石的裂化活性，所以加入到装置总的催化剂组成的催化剂添加剂将不对整个裂化产生明显的影响。当其它的活性裂化材料用作分子筛组分时，具有相同的效果。当以这种方法使用时，组合物可以制成符合 FCC 使用大小颗粒的纯分子筛结晶形态（没有载体，但是有加入的金属组分）使用。但是，含金属的分子筛一般将制成载体，以便制成适用的耐磨颗粒，以保持满意的流化效果。传统的裂化催化剂载体材料例如通常添加粘土的矾土或硅石—矾土将适合于此目的的材料。相对于分子筛的重量，载体材料的重量是 20：80—80：20。可以使用传统的制载体技术。

根据原料中的硫含量和所要求的脱硫度作为分散颗粒使用的催化剂添加剂允许脱硫组分和裂化催化剂组分的比率被最佳化；当以这种方式使用时，催化剂添加剂用量一般为 FCCU 中全部催化剂组成的 1-50 重量%；在许多情况下，用量为 5-25 重量%，例如 5-15 重量%。约 10 重量%是代表最实际使用的标准。添加剂可以传统的方式添加，通过向再生器补充催化剂或通过其它任何便利的方法添加。虽然很高的硫原料在短时间内可以产生脱硫活性的损失，但是添加剂在更长的时间期间内保持脱硫活性。

使用分散颗粒添加剂的供选择的方式是把脱硫催化剂加入裂化催化剂生成综合的 FCC 裂化 / 汽油脱硫催化剂使用。如果脱硫的金属组分与分子筛而不是活性裂化组分组合使用，例如，对 ZSM-5 或 β -沸石，当主活性裂化组分中 USY 时，那么脱硫组分（分子筛加金属）的量相对于全部催化剂的重量高达 25 重量%或小于 25 重量%，与可以用作分散颗粒添加剂的量相一致，如上所述。

除了裂化催化剂和脱硫添加剂外，在催化材料的循环组成中可以存在其它的催化活性组分。其它材料的实例包括 ZSM-5 基的提高辛烷值的催化剂、载持贵金属例如铂的 CO 燃烧促进剂、烟气脱硫添加剂例如 DESOX™（镁铝

尖晶石)、钒捕集剂和渣油裂化添加剂,例如在 Krishna,Sadeghbeigi,op cit and Scherzer,Octane Enhancing Zeolitic FCC Catalysts,Marcel Dekker,New York,1990,ISBN 0-8247-8399-9 描述了这些其它的组分。这些其它的组分可以它们常用的量使用。

5 本发明添加剂的作用是降低液体裂化产物,特别是轻和重汽油馏分的硫含量,虽然脱硫在包括轻循环油和轻与重燃料油馏分的更高的沸点馏出产物中也可实现,但是由于除去了更难熔的硫化合物,这更适合于加氢脱硫技术。然后馏出物馏分在不严格和更经济的条件下脱硫,得到适于用作柴油或家用燃料油混和组分的馏出物产物。

10 裂化过程本身,按通常的方式加入脱硫催化剂,或以添加剂的形态,或以综合的催化裂化/脱硫催化剂(单一粒状催化剂)进行。裂化条件实质上是传统的裂化条件。

在裂化过程中使用催化剂除去的硫转化成无机硫和释放出硫化氢,与裂化过程中释放出的硫化氢在 FCCU 的产品回收段按通用的方法回收。增加硫化氢的负荷,提高了附加的酸气/水处理要求,但是汽油的硫含量明显降低,这些并不是限制性的。

使用本发明的催化剂裂化产物中的硫明显的减少,在一些情况下,使用上述优选的催化剂,相对于使用传统的裂化催化剂的基本情况,脱硫高达 50%。如下面的实施例所述,使用本发明的许多添加剂,汽油脱硫 25%是容易实现的。

20 如下面的实施例所述,对包括 LCO 馏分的中间馏出物馏分和包括烷基取代的苯并噻吩和二苯并噻吩难熔硫化合物的脱硫量也可实现脱硫高达 25%。脱硫的程度与裂化原料中的原来的硫含量有关,较高的硫含量可实现最高的脱硫。在装置中平衡催化剂的金属含量对达到脱硫的程度也有影响,低的金属含量特别是钒含量,对平衡催化剂更有利于脱硫。虽然本发明的催化剂甚至很高钒含量

25 时保持有效,但是平衡催化剂钒含量低于 1000ppm 时脱硫仍然有效。在炼厂裂化汽油终馏点受重汽油馏分的硫含量限制的情况下,脱硫不仅提高了产品的质量,而且也提高了产品的产率;通过提供有效而经济的方法降低重汽油馏分的硫含量,汽油的终馏点可以扩展而不需要求助于高价的加氢处理,因此对炼厂的经济效益产生了有利的影响。如果考虑随后的加氢处理,在不严格的条件下,

30 难于除去的各种噻吩衍生物通过加氢处理除去也是希望的。

图 1 是 LCO 硫 GC, 硫的分布与沸点的关系;

图 2 是 V/USY、RE/USY 与 Ce/YSY 的表面积保留;

图 3 是 V/USY、RE/USY 与 Ce/YSY 活性保留;

图 4 是 LCO 硫物种, 使用 1%硫 VGO 原料;

5 图 5 是轻 LCO 硫物种, 使用 800 ppm 硫 CFHT 原料;

图 6 是重 LCO 硫物种, 使用 800 ppm 硫 CFHT 原料。

实施例 1

催化剂组 1 的制备

10 催化剂组 1 的全部样品是由一个来源的喷雾干燥物料制备, 该物料由 50 %USY, 21 %硅溶胶和 29 %粘土组成。USY 开始的单胞尺寸为 2.454 nm $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比为 5.46 和总表面积为 $810 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 。

15 催化剂 A, V/USY 催化剂是通过上述喷雾干燥的催化剂在 pH 为 6 时用 NH_4OH 制浆, 随后过滤, 经硫酸铵交换后, 用水洗涤。在水蒸汽存在下, 于 1300 °F 催化剂煅烧 2 小时后用草酸氧钒浸渍。蒸汽煅烧降低沸石的单胞尺寸和提高在钒存在下提高了沸石的稳定性。

催化剂 B, V/USY 催化剂是与催化剂 A 相同的方法制备, 不同的是在 pH 在 3.2-3.5 之间制备催化剂浆料。

20 催化剂 C 和 D, RE+V/USY 催化剂 C 和 D 是与催化剂 B 相同的方法制备, 不同的是在硫酸铝交换后, 催化剂用氯化稀土溶液交换到分别在催化剂上添加 2 重量%和 4 重量% RE_2O_3 。所使用过的稀土溶液被提取出一些 Ce^{3+} , 因此只含少量的 Ce 离子。

催化剂 E, Ce+V/USY 催化剂是与催化剂 B 相同的方法制备, 不同的是在硫酸铝交换后, 催化剂用氯化铈溶液交换到在催化剂上添加 5 重量%Ce(以 CeO_2 计)。

25 然后, 这些催化剂在流化床蒸汽发生器中, 在 770°C(1420°F)利用 50%的水蒸汽, 模拟 FCC 中催化剂减活通入蒸汽减活 20 小时。煅烧和蒸汽减活后的催化剂的物理特性总结在表 1

表 1

V、RE+V 和 Ce+V/USY/硅溶胶催化剂(组 1)

	V/USY 催化剂 A	V/USY 催化剂 B	RE+V/USY 催化剂 C	RE+V/USY 催化剂 D	Ce+V/USY 催化剂 E
煅烧催化剂					
钒 载持量 wt%	0.36	0.37	0.39	0.38	0.39
RE ₂ O ₃ 载持量 wt%	N.A.	N.A.	2.0	4.1	5.1
Ce ₂ O ₃ 重量%	N.A.	N.A.	0.49	0.95	4.95
La ₂ O ₃ 重量%	N.A.	N.A.	0.96	1.83	0.03
Na ₂ O 重量%	0.30	0.24	0.42	0.21	0.19
单胞尺寸 nm	2.433	2.433	2.442	2.443	2.442
减活催化剂 (CPS770°C20 小时)					
表面积 m ² g ⁻¹	255	252	249	248	284
单胞尺寸 nm	2.425	2.424	2.426	2.428	2.428

实施例 2

催化剂组 2 的制备

5 催化剂 F, V/USY 催化剂是使用硅石与矾土的比例为 5.4 和单胞尺寸为 2.435 nm 的 USY-沸石制备。流化催化剂是通过在硅溶胶/粘土载体中含 50 重量% USY 结晶的含水浆液的喷雾干燥来制备。载体含 22 重量%硅石和 28 重量%高岭土。喷雾干燥的催化剂用硫酸铵溶液通过离子交换被铵离子 (NH₄⁺) 交换后进行干燥。然后, USY 催化剂用草酸钒溶液浸渍到催化剂含 0.5 重量% V。

10 催化剂 G, RE+V/USY 催化剂是利用硅石与矾土的比例为 5.5 和单胞尺寸为 2.454 nm 的 USY-沸石制备。USY-沸石用硫酸铵溶液通过离子交换被铵离子交换。然后, 铵离子交换过的 USY-沸石用氯化混合稀土的溶液通过离子交换被稀土阳离子交换。所使用的稀土溶液中的大部分铈离子被提取出来, 只留下少量的铈离子。稀土交换过的 USY-沸石洗涤、干燥和在一旋转煅烧炉中于 760
15 °C(1400°F)下煅烧。蒸汽煅烧使沸石的单胞尺寸降低到 24.40Å 和提高了钒存在下沸石的稳定性。流化催化剂是通过在硅溶胶 / 粘土载体中含 50 重量% RE-USY 结晶的含水浆料的喷雾干燥来制备。载体含 22 重量%硅溶胶和 28 重量%

催化剂H是利用与制催化剂G相似的方法制备,不同的是使用主要含三氯化铈(CeCl_3)的混合三氯化稀土(RECl_3)的溶液交换 USY。催化剂H是利用硅石与矾土的比例为 5.5 和单胞尺寸为 2.454nm 的 USY-沸石制备。USY-沸石用硫酸铵溶液通过离子交换被铵离子交换。然后,铵离子交换过的 USY-沸石用含一些镧的三氯化铈溶液交换。交换过的 USY-沸石洗涤和干燥后,在水蒸汽存在下,在一旋转炉内于 760°C(1400°F)下煅烧。蒸汽煅烧使沸石的单胞尺寸降低到 2.440nm。流化催化剂是通过在硅溶胶 / 粘土载体中含 50 重量%RE-USY 结晶的含水浆料的喷雾干燥来制备。载体含 22 重量%硅溶胶和 28 重量%高岭土。经喷雾干燥的催化剂用硫酸铵溶液通过离子交换被铵离子交换后,在 540 °C (1000°F) 煅烧 2 小时。在煅烧后,催化剂用硫酸氧钒溶液浸渍。煅烧催化剂的物理特性总结于表 2。

表 2

V / USY, RE+V/USY 硅溶胶催化剂(组2)

	V/USY 催化剂F	RE+V/USY 催化剂G	RE+V/USY 催化剂H
煅烧催化剂			
钒 载持量 重量%	0.5	0.43	0.44
RE ₂ O ₃ 载持量 重量%	N.A.	1.93	2.66
CeO ₂ 重量%	N.A.	0.21	2.42
Na ₂ O 重量%	0.13	0.16	0.20
表面积 m ² g ⁻¹	327	345	345
单胞尺寸 nm	2.435	-	-

实施例 3

催化剂组 3 的制备

16

USY 结晶、25 重量%硅石、5 重量%三氧化二铝和 30 重量%高岭土的含水浆料的喷雾干燥来制备。喷雾干燥的催化剂在 540°C (1000°F) 煅烧 3 小时。得到的 H-型 USY 催化剂用干浸法用草酸钒溶液浸渍到目的量 0.4 重量%V。浸渍后的 V/USY 催化剂进一步在空气中在 540°C (1000°F) 煅烧 3 小时。成品催化剂含 0.39 重量%V。

催化剂 J, Ce+V/USY 催化剂是与催化剂 I 的喷雾干燥 H-型 USY 催化剂中间物相同的方法制备。H-型 USY 催化剂利用干浸法用硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) 溶液浸渍到目的量 1.5 重量%Ce。制备的 Ce/USY 催化剂在空气中在 540°C (1000°F) 煅烧 3 小时后,接着在 540°C (1000°F) 用水蒸汽煅烧 3 小时。催化剂用干浸法用草酸钒溶液浸渍到目的量 0.4 重量%。浸渍的 Ce+V/USY 催化剂进一步在空气中在 540°C (1000°F) 煅烧 3 小时。成品催化剂含 1.4 重量%Ce 和 0.43 重量%V。

表 3
V 和 Ce+V USY/硅石-矾土-粘土
催化剂(组 3)的物理特性

	V/USY 催化剂 I	Ce+V/USY 催化剂 J
煅烧催化剂		
V 载持量 重量%	0.39	0.43
Ce 载持量 重量%	N.A.	1.4
表面积 m^2g^{-1}	302	250
α 值	130	12
UCS nm	2.436	2.437

实施例 4

催化剂组 4 的制备

催化剂组 4 中的全部样品都是从由 50 重量%USY、21 重量%硅溶胶和 29 重量%粘土组成的一个来源的物料制备。开始 USY 沸石的硅石与矾土的比例为 5.4 和单胞尺寸为 2.435nm。喷雾干燥的催化剂用 pH 为 6 的硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 和氢氧化铵 (NH_4OH) 的溶液制浆, 除去钠离子 (Na^+), 接着用水洗涤和在空气中在 650°C (1200°F) 煅烧 2 小时。

催化剂K, V/USY 催化剂是利用 H-型 USY 催化剂制备。H-型 USY 催化剂通过干浸法用草酸钒溶液浸渍到目的量 0.5 重量%V。浸渍的 V/USY 催化剂在空气中进一步在 650°C(1200°F)煅烧 2 小时。成品催化剂含 0.53 重量%V。

5 催化剂L, Ce+V/USY 催化剂是从上述的 H-型 USY 催化剂制备。H-型 USY 催化剂用三氯化铈溶液交换到目的量 0.75 重量%Ce 载持量。制备的 Ce/USY 在空气中煅烧后,通过干浸法用草酸钒溶液浸渍到目的量 0.5 重量%V。浸渍后的 Ce+V/USY 催化剂进一步在空气中煅烧。成品催化剂含 0.72 重量%Ce 和 0.52 重量%V。

10 催化剂M, Ce+V/USY 催化剂是从上述的 H-型 USY 催化剂用三氯化铈溶液通过交换到目的量 3 重量%Ce 载持量来制备。制备的 Ce/USY 催化剂在空气中煅烧后,通过干浸法用草酸钒溶液浸渍到目的量 0.5 重量%V。浸渍过的 Ce+V/USY 催化剂进一步在空气中煅烧。成品催化剂含 1.5 重量%Ce 和 0.53 重量%V。

15 催化剂N, Ce+USY 催化剂是从上述的 H-型催化剂通过干浸法用三氯化铈溶液浸渍到目的量 1.5 重量%Ce 载持量来制备。制备的 Ce/USY 催化剂在空气中煅烧后,通过干浸法用草酸钒溶液浸渍到目的量 0.5 重量%V。浸渍过的 Ce+V/USY 催化剂进一步在空气中煅烧。成品催化剂含 1.5 重量%Ce 和 0.53 重量%V。

20 然后,这些催化剂在流化床蒸发器中于 770°C(1420°F)下,用 50%蒸汽和 50%气体模拟 FCC 装置中的催化剂减活通入蒸汽减活 20 小时。气流从空气、氮气(N₂)、丙烯与氮气的混合物和到氮气每 10 分钟进行变化,然后循环返回到空气模拟 FCC 的结焦/再生循环(循环通入蒸汽)。得到两组减活催化剂样品:一组是对一批催化剂,用空气燃烧结束的蒸汽减活循环(终结-氧化);和另一组是用丙烯结束的蒸汽减活循环(终结-还原)。“终结-还原”催化剂的炭含量小于 0.05% C。煅烧和通入蒸汽(终结-氧化)的催化剂的物理特性总结于表 4。

表 4

V 和 Ce+V USY/硅溶胶催化剂(组 4)的物理特性

	V/USY 催化剂K	Ce+V/USY 催化剂L	Ce+V/USY 催化剂M	Ce+V/USY 催化剂N
煅烧催化剂				
钒 载持量 重量%	0.53	0.52	0.53	0.53
铈 载持量 重量%	N.A.	0.72	1.5	1.5
钠含量 ppm	890	1190	1190	1260
减活催化剂 (CPS 770°C, 20 小时)				
表面积 m ² g ⁻¹	237	216	208	204
单胞尺寸 nm	2.425	2.423	2.425	2.425

实施例 5

催化剂组 5 的制备

5 催化剂组 5 中的全部样品是从由 40%USY、30%胶体硅溶胶和 30%粘土组成的一个来源的喷雾干燥物料制备。起始的 H-型 USY 沸石的体相硅石与矾土的比例为 5.4 和单胞尺寸为 2.435 nm。喷雾干燥的催化剂在空气中于 540°C (1000°F)下煅烧 3 小时。

10 催化剂 O, Ce/USY 催化剂是利用上述的 H-型 USY 催化剂制备。H-型 USY 催化剂通过干浸法用硝酸铈(Ce(NO₃)₃)溶液浸渍目的量 1.5 重量%Ce。得到的 Ce/USY 催化剂在空气中于 540°C(1000°F)下煅烧 3 小时。

15 催化剂 P, Ce+V/USY 催化剂从催化剂 O 制备。Ce/USY 催化剂通过干浸法用草酸钒溶液浸渍到目的量 0.5 重量%V。浸渍过的 Ce+V/USY 催化剂并在空气中于 540°C(1000°F)下煅烧 3 小时。成品催化剂含 1.4 重量%Ce 和 0.49 重量%V。

催化剂 Q, Ce+V/USY 催化剂是用硫酸氧钒溶液在 pH 约为 3 通过交换到目的量 0.5 重量%V 的载持量来制备。生成的 Ce+V/USY 催化剂干燥后, 在空气中于 540°C(1000°F)下煅烧 3 小时。成品催化剂含 0.9 重量%Ce 和 0.47 重量%V。煅烧催化剂的物理特性总结于表 5。

表 5

Ce 和 Ce+V USY/硅石-粘土催化剂(组 5)的物理特性

	Ce/USY 催化剂 O	Ce+V/USY 催化剂 P	Ce+V/USY 催化剂 Q
煅烧催化剂			
V 载持量 重量%	N.A.	0.49	0.47
Ce 载持量 重量%	1.6	1.4	0.9
钠含量 ppm	-	-	940
表面积 m^2g^{-1}	284	281	272
α 值	-	10	14
单胞尺寸(UCS) nm	2.435	2.436	2.436

实施例 6

5 RE+V/USY/硅溶胶催化剂的制备

催化剂 R, RE+V/USY 催化剂是利用硅石与矾土的比例为 5.5 和单胞尺寸为 2.465nm NaY-沸石制备。Y-沸石用硫酸铵溶液通过交换被铵离子交换然后,铵离子交换的 Y-沸石用氯化混合稀土溶液通过交换被稀土阳离子(例如 La^{3+} , Ce^{3+} 等)交换,其中的大部分 Ce^{3+} 通过提取除去。结果这种溶液中含很少的铈。RE-
 10 交换的 Y-沸石进行洗涤干燥后,在水蒸汽存在下于 $705^\circ\text{C}(1300^\circ\text{F})$ 下煅烧 2 小时。蒸汽煅烧降低沸石的单胞尺寸并提高钒存在下沸石的稳定性。流化催化剂是通过在硅溶胶 / 粘土载体中含 50 重量% RE-USY 结晶的含水浆料的喷雾干燥来制备。载体含 22 重量% 硅溶胶和 28 重量% 高岭土。喷雾干燥催化剂用硫酸铵溶液通过交换被铵离子交换和干燥后,在 $540^\circ\text{C}(1000^\circ\text{F})$ 下煅烧 1 小时。
 15 在煅烧后,RE/USY 催化剂草酸钒溶液浸渍。煅烧催化剂的物理特性总结于表 6。

表 6

RE+V USY/硅溶胶催化剂的物理特性

	RE+V/USY 催化剂 R
<u>煅烧催化剂</u>	
钒载持量 wt%	0.43
RE ₂ O ₃ 载持量 wt%	1.93
CeO ₂ 载持量 wt%	0.21
Na ₂ O 载持量 wt%	0.16
表面积 m ² /g	345
单胞尺寸 Å	24.58

实施例 7

Ce+V/USY/硅溶胶催化剂的制备

- 5 催化剂 S, Ce+V/USY 催化剂是利用硅石与矾土的比例为 5.5 和单胞尺寸为 2.454nm 的 NaUSY-沸石制备。USY-沸石用硫酸铵溶液通过交换被铵离子交换。然后,铵离子交换的 USY-沸石用含少量其它稀土离子(例如 La³⁺、Pr、Nd、Gd 等)的氯化铈溶液通过交换被稀土阳离子 Ce³⁺交换。Ce 交换的 USY 沸石进行洗涤干燥后,在水蒸汽存在下于 705°C(1300°F)下煅烧 2 小时。蒸汽煅烧降低
- 10 USY-沸石的单胞尺寸和提高在钒存在下的稳定性。流化催化剂是通过在硅溶胶/粘土载体中含 50 重量%Ce-USY 结晶的含水浆料的喷雾干燥来制备。载体含 22 重量%硅溶胶和 28 重量%高岭土。喷雾干燥催化剂用硫酸铵溶液通过交换被铵离子交换和干燥后,在 540°C(1000°F)下煅烧 1 小时。在煅烧后,Ce/USY 催化剂用草酸钒溶液浸渍。煅烧催化剂的物理特性总结于表 7。

表 7

Ce+V/USY/硅溶胶催化剂的物理特性

	Ce+V/USY 催化剂 S
<u>煅烧催化剂</u>	
V 载持量 wt%	0.44
RE ₂ O ₃ 载持量 wt%	2.66
CeO ₂ 载持量 wt%	2.42
Na ₂ O wt%	0.20
表面积 m ² g ⁻¹	345
UCS nm	2.446

实验方法：裂化性能评价

- 实施例 1-7 的催化剂评价 FCC 性能实验结果记录在实施例 8-15。用从
- 5 ASTM 方法 D-3907 修改的 ASTM 微活性 (MAT) 试验, 利用真空瓦斯油 (VGO) 原料, 测试混合催化剂 (试验对象+平衡催化剂) 的瓦斯油裂化活性和选择性。在循环提升管中试装置中利用真空瓦斯油或加氢处理原料评价一些添加剂催化剂。实施例中所使用的三种 VGO 原料和一种严格地催化剂原料加氢处理原料 (CFHT) 的组成示于表 8。

表 8
裂化原料的性能

加料特性	VGO No. 1	VGO No. 2	VGO No. 3	CFHT
API 比重	26.6	22.5	24.2	23.6
苯胺点,C	83	73	187	164
CCR,重量%	0.23	0.25	0.6	0.09
硫,重量%	1.05	2.59	1.37	0.071
氮 ppm	600	860	900	1200
碱氮 ppm	310	340	290	380
Ni, ppm	0.32	-	0.2	0.2
V, ppm	0.68	-	0.1	0.2
Fe, ppm	9.15	-	0	0.3
Cu ppm	0.05	-	0	0
Na ppm	2.93	-	0.6	1.2
模拟蒸馏°C				
IBP	181	217	192	172
50 重量%	380	402	430	373
99.5 重量%	610	553	556	547

通过改变催化剂与油的比和在 527°C(980°F)反应试验得到裂化转化率的范

5 围。裂化产物的分馏温度是:

汽油 C_5^+ 52—220°C (125-430°F)

轻 LCO 220—310°C (430-590°F)

重 LCO 310—370°C (590-700°F)

轻燃料油 (LFO) 220-370°C (430-700°F)

10 重燃料油 (HFO) 370°C (700°F)。

采用硫 GC(AED)对每种物料平衡的汽油范围产物进行分析,测定汽油的硫浓度。为了降低在蒸馏中汽油馏出温度的波动造成硫浓度的试验误差定量分

析合成原油中噻吩至 C_4 -噻吩的硫的种类范围（不包括苯并噻吩和更高沸点的硫）总的称为“分馏汽油硫”（cut-gasoline S）。

5 为了测定在汽油沸点范围以上（实施例 14 和 15）馏出物馏分的硫含量，合成原油要进行分离汽油的常压蒸馏处理。渣油馏分进一步真空蒸馏产生 LFO/LCO 两种馏分（轻 LCO 和重 LCO）和 HFO。利用配置有 J & W100m DB-Petro 柱的 GC 和分子筛 355B 硫检测器定量分析 LCO 样品中的硫。根据 GC 硫的百分数和用 XPS 法测量的总硫含量计算每一种 LCO 硫物种的浓度。

实施例 8

催化剂组 1 的流化催化裂化性能评价

10 如上述实施例 4 所述的方法，在流化床蒸汽发生器中，于 770°C (1420°F)，利用 50%水蒸汽和 50%气体，空气燃烧终结（终结氧化），实施例 1 的催化剂通入蒸汽减活 20 小时。25 重量%蒸汽煅烧的添加剂催化剂与来自 FCC 的金属含量很低（120 ppm V 和 60 ppm Ni）的平衡催化剂混合。

使用 VGO No.1 作为微活性试验中的裂化原料，评价催化剂催化裂化性能。

15 催化剂的性能总结在表 9，在表 9 中，产品的选择性维持固定转化率，原料对 220°C 或低于 220°C (430°F) 的物料的转化率为 65%。

表 9

组 1 催化剂的催化裂化性能 VGO No. 1

	平衡催化剂	+25% V/USY	+25% V/USY	+25% RE+V/ USY	+25% RE+V/ USY	+25% RE+V/ USY
	基准情况	催化剂 A	催化剂 B	催化剂 C	催化剂 D	催化剂 E
MAT 产物						
产率						
转化率, wt%	65	65	65	65	65	65
催化剂/油	3.0	3.3	3.3	2.9	3.0	2.9
				增加的产率		
H ₂ 产率 wt%	0.03	+0.05	+0.05	+0.04	+0.02	+0.04
C ₁ +C ₂ 气 wt%	1.1	+0.1	+0.1	+0	+0.1	+0
总 C ₃ 气 wt%	4.3	+0.1	+0.1	-0.1	+0	-0.2
C ₃ 产率 wt%	3.7	+0.1	+0.1	+0	+0	-0.1
总 C ₄ 气 wt%	9.3	+0.1	+0.2	-0.1	+0	-0.3
C ₄ 产率 wt%	4.7	+0.3	+0.4	+0.4	+0.1	+0
C ₅ 汽油 wt%	47.6	-0.6	-0.4	+0.4	+0	+0.5
LFO wt%	29.6	+0	+0.2	+0	+0.1	+0
HFO wt%	5.4	+0	-0.2	+0	-0.1	+0
焦炭 wt%	2.4	+0.3	+0.0	-0.2	-0.1	-0.1
分馏汽油 S ppm	618	377	366	369	382	352
分馏汽油 S 降低%	基准	39.0	40.8	40.4	38.3	43.1

表 9 中催化剂与油的比表明, 为达到 65%的转化率 (催化剂/油为 3.3/3.0, 即活性降低 10%) 减活的 V/USY 催化剂和平衡催化剂的混合要求高于 100%平衡催化剂基准方案的催化剂与油的比。这是由于 V/USY 催化剂的裂化活性低于平衡催化剂的裂化活性。比较之下, 添加 RE+V/USY 催化剂, 为达到 65%转化率, 并没有增加催化剂与油之比。这些催化剂与油之比表明, RE+V/USY

催化剂比 V/USY 催化剂更能够保持裂化活性。

与平衡催化剂的基准方案相比较, 添加 V/USY 催化剂和 RE+V/USY 催化剂使得在总的产物产率的构成方面产生了很小的变化。氢气和焦炭的产率略有增加。也发现 C₄ 气、汽油、轻循环油和重循环油有小的变化。添加 V/USY 催化剂和 RE+V/USY 催化剂实质上改变了汽油的硫浓度。当催化剂 A 或 B (V/USY 参比催化剂) 的每一种的 25% 与 FCC 平衡催化剂混合时, 汽油硫浓度降低 39.0% 和 40.8%。当 25% 的 RE/USY 催化剂 (催化剂 C 和 D) 加入平衡催化剂时, 与参比催化剂相比汽油硫降低活性 (38-40%)。主要含铈作为稀土金属的 RE+V/USY 催化剂 (催化剂 E) 使汽油中的硫降低 43.1%, 使汽油的硫含量附加降低了 4%, 即在 V/USY 和混合 RE/USY 的基础上提高了 10%。全部催化剂有一个可比的钒载持量 (0.36-0.39%)。

这些结果表明, 添加稀土元素提高了 V/USY 催化剂的裂化活性。裂化产物产率的变化小。在稀土离子中, 铈显出了独特的特性, 在流化催化裂化条件下, Ce+V/USY 催化剂不仅显示出了较高的裂化活性, 而且也显示出了提高降低汽油硫的活性。不含少量铈的 RE/USY 催化剂没有在 V/USY 催化剂的基础上增加降低汽油硫的活性, 而存在铈的 RE/USY 催化剂降低了 V/USY 催化剂或 RE/USY 催化剂 (没有大量的铈) 的汽油硫量。

实施例 9

组 2 催化剂裂化活性的比较

实施例 2 的 V 和 RE/VUSY 催化剂 (组 2 催化剂, 催化剂 F、G、H) 在 770 °C (1420°F) 通入蒸汽减活不同的时间期间, 比较催化剂的稳定性。在流化床蒸汽发生器中, 利用 50% 蒸汽和 50% 气体, 催化剂通入蒸汽 2.3、5.3、10、20 和 30 小时 (如上述实施例 4 所述, 循环通入蒸汽, 终结还原)。图 2 中绘制出了减活催化剂的表面积保留情况。

利用 ASTM 微活性试验 (ASTM 方法 D-3907) 和真空瓦斯油 No.2 (-2.6 重量%以上硫) 测试蒸汽减活的催化剂对瓦斯油裂化活性。在 30 秒接触时间和在 545°C (980°F) 反应温度下, 在固定催化剂与油比为 4: 1 时, 测量 220 °C (430°F) 的转化率重量%。在图 3 中绘制出了蒸汽减活时间与转化率之间的关系图。

在图 2 中的表面积的保留表明, V/USY 催化剂和 RE+V/USY 催化剂表明,

在不同的水热处理条件下，可比表面积保留暗示所有三种催化剂有可比的骨架结构稳定性。但是，图 3 所示的转化率曲线清楚地表明 RE+V/USY 催化剂随着水热处理严格性的增加，裂化活性保留大地提高。在水热处理减活时，从 V/USY 催化剂到 RE+V 催化剂方案裂化活性的提高为 15% 转化率。不同铈含量的 RE 型之间没有明显的差别。这些结果与实施例 8 的一致，在实施例 8 中在低的催化剂与油比时，RE+V/USY 催化剂比 V/USY 催化剂达到了目的转化率。这些转化率的结果表明，RE+V/USY 催化剂比 V/USY 催化剂更稳定和保持了它们更好的裂化活性。把稀土离子加入 USY 沸石，随后通过蒸汽煅烧降低沸石的单胞尺寸，提高了在钒存在下的催化剂的稳定性。

10 实施例 10

组 3 催化剂的流化催化裂化性能评价

实施例 3 的 V 和 Ce+V USY 催化剂（催化剂 I、J），利用 50% 蒸汽和 50% 气体，在流化床发生器中于 770°C（1420°F），按上述实施例 4 所述的方法，空气燃烧终结（终结氧化），进行蒸汽减活 20 小时。25 重量% 的蒸汽减活的添加剂催化剂与低金属的 FCC 平衡催化剂（120 ppm V 和 60 ppm Ni）混合。然后，混合催化剂利用 VGO No.1 原料，通过如上所述的 MAT 试验进行评价。

利用 VGO No.1 原料的组 3 催化剂的性能总结于表 10，在表 10 中，产品的选择性是维持在固定转化率，原料对 220°C（430°F）物料的转化率为 70%。

表 10
组 3 催化剂的催化裂化性能

	平衡催化剂 基准情况	+25%V/USY 催化剂 (催化剂 I)	+25%Ce+V /USY 催化剂 (催化剂 J)
MAT 产物产率			
转化率 重量%	70	70	70
催化剂油	3.3	3.8	3.7
		增加的产率	
H ₂ 产率 重量%	0.03	+0.04	+0.13
C ₁ +C ₂ 气 重量%	1.4	+0.1	+0.1
总 C ₃ 气 重量%	5.4	+0.1	-0.1
C ₃ 产率 重量%	4.5	+0.1	-0.1
总 C ₄ 气 重量%	10.9	+0.2	-0.2
C ₄ 产率 重量%	5.2	+0.4	+0.2
异-C ₄ 产率 重量%	4.8	-0.2	-0.4
C ₅ 汽油 重量%	48.9	-0.3	-0.3
LFO 重量%	24.6	+0.5	+0.3
HFO 重量%	4.7	-0.2	-0.1
焦炭 重量%	2.7	+0	+0.5
分馏汽油硫, ppm	529	378	235
分馏汽油硫降低%	基准	29	56

5 表 10 比较了 V/USY 催化剂和 Ce+V/USY/硅石-矾土-粘土催化剂的每一种与 FCC 平衡催化剂(平衡平衡催化剂)混合在蒸汽循环减活(终结氧化)后的 FCC 性能。与平衡催化剂的基本情况相比,添加 V/USY 催化剂和 Ce+V/USY 催化剂只稍微改变总的产物产率构成。C₄ 气、汽油、轻循环油和重量循环油产率的改变都小。H₂ 和焦炭产率都中等程度的增加。虽然产物产率的变化小,但是

- V/USY 催化剂和 Ce+V/USY 催化剂实质上改变了汽油硫浓度。当 25%的催化剂 I (V/USY 参比催化剂) 与 FCC 平衡催化剂混合时, 实现了汽油硫浓度降低了 29%。比较起来, Ce+V/USY 催化剂 (催化剂 J) 使汽油的硫浓度降低了 56%。把铈加入 V/USY 催化剂中另外降低了汽油硫含量的 27%, 即在 V/USY 参比催化剂之上提高了 93%。这两种催化剂都有可比钒载持量 (0.39%比 0.43%V)。
- 5 由于事实上铈本身没有一点汽油硫降低活性 (参看下面的实施例 11), 因此这些结果是完全没有预料到的, 并且清楚地证明了添加铈的优点。

实施例 11

组 4 催化剂在循环通入蒸汽后流化催化裂化性能的评价

- 10 在这个实施例中, 总结实施例 4 的 V 和 Ce+V 催化剂的性能。组 4 的催化剂按照实施例 4 所述的方法通过循环通入蒸汽 (终结还原) 进行蒸汽减活, 然后与低金属 (120 ppm V 和 60 ppm Ni) 的 FCC 平衡催化剂以 25: 75 的重量比混合并利用 VGO No.1 原料进行试验。试验结果总结在表 11。

表 11

V 与 Ce+V/USY/硅溶胶催化剂比较的催化裂化性能

	平衡催化剂 基准情况	+25%V/USY (催化剂K)	+25%Ce+V/USY (催化剂M)	+25%Ce+V/USY (催化剂N)
MAT 产物产率				
转化率 重量%	65	65	65	65
催化剂油	3.0	3.4	3.2	3.3
		增加的产率		
H ₂ 产率 重量%	0.03	+0.02	+0.02	+0.02
C ₁ +C ₂ 气重量%	1.1	+0	+0	+0.1
总 C ₃ 气重量%	4.4	-0.1	-0.1	+0
C ₃ 产重量%	3.7	+0	-0.1	+0
总 C ₄ 重量%	9.5	-0.1	-0.2	-0.1
C ₄ 产率重量%	4.8	+0.1	+0.1	+0.1
异 C ₄ 产率重量%	4.1	-0.2	-0.3	-0.1
C ₅ 汽油 重量%	47.4	+0.1	+0.5	+0.1
LFO 重量%	29.7	-0.2	+0	-0.1
HFO 重量%	5.3	+0.2	+0	+0.1
焦炭 重量%	2.3	+0.1	-0.1	+0
分馏汽油硫, ppm	515	489	426	426
分馏汽油硫降低%	基准	5.2	17.4	17.4

表 11 比较了 V/USY 催化剂和 Ce+V/USY/硅溶胶添加剂催化剂在循环通入蒸汽减活(终结还原)后的 FCC 性能。与平衡催化剂的基准情况相比, V/USY 和 Ce+V/USY 催化剂在总的产品产率构成方面发生了很小的变化。氢气、C₄-气、汽油、轻循环油、重循环油和焦炭的产率的变化都小于 0.2%。V/USY 和 Ce+V/USY 催化剂的添加不同程度地改变了汽油硫的浓度。25%的催化剂 K (V/USY-参比催化剂) 与 FCC 平稳催化剂混合时, 汽油中硫浓度降低了 5.2%。

比较起来, Ce+V/USY 催化剂(催化剂 M 和 N)使汽油中的硫都降低了 17.4%。把铈加入 V / U S Y 催化剂使汽油中的硫再降低 12.3%,即在 V/USY 参比催化剂之上提高了 237%。

实施例 12

5 组 4 催化剂在循环通入蒸汽后流化催化裂化性能的评价

在这个实施例中,总结了实施例 4 的 V 和 Ce+V 催化剂在循环蒸汽减活后的性能。实施例 4 的催化剂按上述实施例 4 所述的方法通过循环通入蒸汽(终结氧化)减活然后与低金属(120 ppm V 和 60 ppm Ni)的 FCC 平衡催化剂按 25: 75 重量比混合。用 VGO No.1 原料得到的结果总结于表 12。

表 12

V 与 Ce+V/USY/硅溶胶催化剂比较的催化裂化性能

	平衡催化剂 基准情况	+25%V/USY (催化剂K)	+25%Ce+V/USY (催化剂L)	+25%Ce+V/USY (催化剂M)
MAT 产物产率				
转化率 重量%	70	70	70	70
催化剂油	2.8	3.7	3.6	3.4
		增加的产率		
H ₂ 产率 重量%	0.03	+0.12	+0.13	+0.12
C ₁ +C ₂ 气重量%	1.5	+0.2	+0.2	+0.1
总 C ₃ 气重量%	5.5	+0.1	+0	-0.1
C ₃ 产重量%	4.7	+0	+0	-0.1
总 C ₄ 重量%	11.1	+0	+0	-0.2
C ₄ 产率重量%	5.8	+0.1	+0.1	+0
异 C ₄ 产率重量%	4.6	-0.1	-0.2	-0.2
C ₅ 汽油 重量%	49.4	-1.0	-0.9	-0.5
LFO 重量%	25.6	-0.1	+0	+0.2
HFO 重量%	4.4	+0.1	+0	-0.2
焦炭 重量%	2.3	+0.6	+0.5	+0.5
分馏汽油硫, ppm	579	283	243	224
分馏汽油硫降低%	基准	51.1	58.1	61.3

表 12 比较了 V/USY 和 Ce+V/USY/硅溶胶添加剂催化剂在循环蒸汽减活(终结氧化)后的 FCC 性能。与平衡催化剂的基本情况相比,添加 V/USY 和 Ce+V/USY 催化剂稍微改变了总的产物产率构成。也很小的改变了 C₄-气、轻循环油和重量循环油的产率。添加 V/USY 和 Ce+V/USY 催化剂实质上改变了汽油硫浓度。当 25 重量%的催化剂 K (V/USY 参比催化剂) 与 FCC 平衡催化剂混合时,汽油中的硫浓度降低 51.1%。比较起来, Ce+V/USY 催化剂(催化剂 L 和 M) 使汽油中的硫浓度分别降低了 58.1%和 61.3%。把铈加入 V/USY 催化剂使汽油中

的硫含量再降低了 7.0-10.2%,即在参比 V/USY 催化剂之上提高了 20%。

V/USY 催化剂和 Ce+V/USY 催化剂的产物产率数据表明,平衡催化剂产率的变化是由于把钒添加到 USY 催化剂的结果。V/USY 催化剂与 Ce+V/USY 催化剂的产物产率是相同的,不同的是汽油中的硫值。这些结果揭示铈提高了 V/USY

- 5 催化剂的汽油硫的降低活组 5 催化剂的流化催化裂化性能评价,促进作用的研究性,而对产物产率的影响很小。

实施例 13

组 5 催化剂的流化催化裂化性能的评价,增进效果的研究

- 10 在这个实施例中,总结了实施例 5 的 Ce 和 Ce+V 催化剂按上述的方法在循环通入蒸汽减活(终结还原)后的性能。然后减活催化剂与低金属(120 ppm V 和 60 ppm Ni)的 FCC 平衡催化剂按 25: 75 重量比混合。利用 VGO No.1 原料得到的结果总结于表 13。

09-12-20

Ce 与 Ce+V/USY/硅石-粘土催化剂的催化裂化性能

	平衡催化剂 基本情况	+25%V/USY (催化剂O)	+25%Ce+V/USY (催化剂P)	+25%Ce+V/USY (催化剂Q)
MAT 产物产率				
转化率 重量%	70	70	70	70
催化剂油	3.2	3.4	3.7	3.9
			增加的产率	
H ₂ 产率 重量%	0.04	+0	+0.07	+0.07
C ₁ +C ₂ 气重量%	1.5	+0.1	+0.1	+0.1
总 C ₃ 气重量%	5.7	+0.1	-0.1	+0
C ₃ ⁻ 产率重量%	4.8	+0	+0	+0
总 C ₄ 重量%	11.5	+0	-0.3	-0.1
C ₄ ⁻ 产率重量%	5.7	+0	+0.1	+0.1
异 C ₄ 产率重量%	4.9	+0	-0.3	-0.2
C ₅ +汽油 重量%	48.8	-0.2	-0.2	-0.7
LFO 重量%	25.5	+0	+0.1	+0.1
HFO 重量%	4.5	+0	-0.1	-0.1
焦炭 重量%	2.4	+0	+0.3	+0.6
分馏汽油硫, ppm	486	487	341	351
分馏汽油硫降低%	基准	0	29.8	27.7

表 13 比较了 Ce/USY 和 Ce+V/USY/硅石-粘土添加剂催化剂在循环通入蒸汽减活(终结还原)后的 FCC 性能。与平稳催化剂基准情况比较, Ce/USY 催化剂在总的产物产率方面几乎没有变化。添加 Ce+V/USY 催化剂稍微改变了总产物产率的构成。中等的增加了氢气和焦炭的产率, 并稍微改变了 C₄-气、汽油、轻循环油、重循环油的产率。添加 Ce/USY 催化剂没有改变汽油的硫浓度。比较起来, Ce+V/USY 催化剂(本发明的催化剂 P 和 Q)汽油中的硫分别降低了

29.8%硫和 27.7%硫。这些结果表明，铈本身没有任何降低汽油中硫的活性。
铈对钒提高 V/USY 催化剂汽油硫降低活性似乎有促进作用。

实施例 14

在一循环提升管中试装置 (Davison Circulating Riser) 中，利用一般的 FCC
5 平稳催化剂，利用 VGONo. 3 原料 (表 8) 评价催化剂 R。在评价之前，RE+V
USY 催化剂利用 50%蒸汽和 50%气体在 770℃ (1420°F) 通入蒸汽减活 20 小
时。25 重量%的蒸汽减活添加剂催化剂与来自 FCC 的平衡催化剂 (530 ppm V
和 330 ppm Ni) 混合。

10 催化剂的 FCC 性能总结在表 14，表中，产物的选择性是维持在固定转化
率，原料对 220℃ (430°F) 物料的转化率为 75 重量%。

表 14

RE+V/USY/硅溶胶催化剂

	平衡催化剂 基本情况	+25%RE+V/USY (催化剂 R)
提升管的产物产率		
转化率 重量%	75	75
催化剂/油	7.0	6.7
		增加的产率
H ₂ 产率 重量%	0.03	+0.01
总 C ₃ 重量%	6.5	-0.1
总 C ₄ 重量%	12.1	-0.1
C ₅ +汽油 重量%	49.4	-0.1
LFO 重量%	18.3	-0.1
HFO 重量%	6.7	+0.1
焦炭 重量%	4.1	+0.3
分馏汽油硫, ppm	735	589
LCO 硫 重量%	2.36	2.16
汽油硫降低 %	基准	20
LCO 硫降低 %	基准	9

与基准情况相比,添加 25 重量%的 RE+V/USY 催化剂使总的产物产率构成

发生了小的变化。氢气和焦炭的产率可忽略的增加。 C_4 -气、汽油、轻循环油和重原料油的产率稍微改变。添加 RE+V/USY 催化剂实质上改变了汽油的硫浓度，汽油中的硫浓度被降低了 20%。除了汽油硫降低外，发现 LCO 中的硫大大降低，相当于降低了全部 LCO 硫的 9%。

- 5 在表 15 和图 4 中示出了 LCO 硫种类，LCO 硫包含苯并噻吩和二苯并噻吩硫宽的范围。硫降低是取代的苯并噻吩和取代的二苯并噻吩例如 C_3^+ -苯并噻吩和 C_1 - C_4^+ 二苯并噻吩较突出。由于取代的二苯并噻吩是更重的物质并预计在 FCC 中裂化和脱硫将是很困难的，因此这些结果是完全没有预料到。

表 15

10 VGO No 3 原料的 LCO 的硫的说明

LCO 重量%硫	平衡催化剂 基准情况	+25%RE+V/USY (催化剂 D)
苯并噻吩	0.04	0.04
C_1 -苯并噻吩	0.22	0.24
C_2 -苯并噻吩	0.39	0.38
C_3^+ -苯并噻吩	0.47	0.38
二苯并噻吩	0.10	0.09
C_1 -二苯并噻吩	0.36	0.32
C_2 -二苯并噻吩	0.39	0.35
C_3 -二苯并噻吩	0.24	0.22
C_4^+ -二苯并噻吩	0.16	0.14
合 计	2.36	2.16

实施例 15

Ce+V/USY/硅溶胶催化剂的 FCC 性能评价

- 15 实施例 7（催化剂 S）的 Ce+V/USY 催化剂和一般的 FCC 催化剂利用表 8 的严格加氢处理的 FCC 原料（CFHT 原料）在循环 FCU 中评价 40 天。基准的 FCC 平衡催化剂有很低的金属含量（200 ppm V 和 130 ppm Ni）。对第一个 15 天，新鲜的 FCC 催化剂和实施例 7 的 Ce+V/USY 催化剂的 50/50 的混合物以每天 1.4%催化剂组成加入 FCC 再生器。从第 15 天到第 40 天，新鲜的 FCC 催化剂和 Ce+V/USY 催化剂的 85/15 的混合物以每天 1.4%催化剂组成加入 FCC

再生器。在整个评价期间，再生器的温度保持在约 705°C (1300°F)。收集两个平衡催化剂 (ECat) 样品：在 Ce+V/USY 添加之前，提取第一个样品（基准情况），而在第 40 天，提取第二个样品。根据铈和钒的分析，推算 Ce+V/USY 催化剂的载持量为 12%。

- 5 催化剂的 FCC 性能总结在表 16，表中，产物选择性是维持在固定转化率，原料对 220°C (430°F) 物料，原料的转化率为 70 重量%。

表 16
Ce+V/USY /硅溶胶催化剂催化裂化性能

	平衡催化剂 基准情况	+12%Ce+V/USY (催化剂 S)
<u>提升管的产物产率</u>		
转化率 重量%	70	70
催化剂/油	6.5	6.4
		<u>增加的产率</u>
H ₂ 产率 重量%	0.02	+0.0
总 C ₃ 重量%	4.8	+0.0
总 C ₄ 重量%	9.3	+0.1
C ₅ +汽油 重量%	51.9	-0.2
LFO 重量%	24.0	-0.2
HFO 重量%	6.1	+0.1
焦炭 重量%	2.6	+0.1
馏分汽油硫 ppm	100	79
轻 LCO 硫 ppm	815	599
重 LCO 硫 ppm	1957	1687
HFO 硫 ppm	2700	1700
汽油硫降低 %	基准	21
轻 LCO 硫降低 %	基准	27
重 LCO 硫降低 %	基准	14
HFO 硫降低 %	基准	37
用过的催化剂硫 重量%	<0.06	<0.06

- 10 与平衡催化剂的基准情况比较,添加 Ce+V/USY 催化剂使总产物产率的构成稍有变化。H₂ 和焦炭的产率的增加可忽略不计。C₄-气、汽油、轻循环油

和重循环油产率的变化也很小。添加 Ce+V/USY 催化剂实质上改变了汽油硫浓度。当 12 重量%的 Ce+V/USY 催化剂与 FCC 平衡催化剂混合时, 汽油硫浓度降低了 21%。除了汽油硫降低之外, LCO 和 HFO 中的硫也降低较多。

采用硫 G C 分析轻 LCO 馏分中的硫的种类。轻 LCO 的每种有机硫的浓度示于表 1 7 和图 5。

表 1 7
CFHT 原料轻 LCO 硫的物种

(轻 LCO 中的硫 ppm)	平衡催化剂 基准情况	+12%Ce+V/USY (催化剂 J)
C ₃ ⁺ 噻吩	4	1
苯并噻吩	20	14
C ₁ -苯并噻吩	141	106
C ₂ -苯并噻	237	174
C ₃ ⁺ -苯并噻吩	295	215
二苯并噻吩	17	14
C ₁ -二苯并噻吩	47	34
C ₂ -苯并噻吩	32	25
C ₃ -二苯并噻吩	20	13
C ₄ ⁺ -二苯并噻吩	3	1
合 计	815	599

如图 5 所示,轻 LCO 主要含苯并噻吩硫。降低的硫主要是取代的苯并噻吩例如 C₁-C₃⁺-苯并噻吩,相当于轻 LCO 硫中全部降低 27%。由于取代的苯并噻吩是更重的物质和它们在 FCC 裂化和脱硫估计是困难的,因此这些结果是完全未预料到的。

在重 LCO 馏分中的硫种类如表 18 和图 6 所示。重 LCO 主要含二苯并噻吩硫物种。硫降低(重 LCO 全部硫的 14%)是取代的二苯并噻吩例如 C₁-C₄⁺-二苯并噻吩较突出。由于取代的二苯并噻吩是更重的物质和在 FCC 裂化和脱硫估计是困难的,因此这些结果是完全没有预料到的。

表 18
CFHT 原料重 LCO 的硫种类

重 LCO 硫 ppm	平衡催化剂 基准情况	+12%Ce+V/USY (催化剂 S)
苯并噻吩	0	0
C ₁ -苯并噻吩	2	1
C ₂ -苯并噻	12	7
C ₃ ⁺ -苯并噻吩	128	86
二苯并噻吩	65	54
C ₁ -二苯并噻吩	361	312
C ₂ -苯并噻吩	537	480
C ₃ -二苯并噻吩	475	425
C ₄ ⁺ -二苯并噻吩	378	322
合 计	1957	1687

脱硫催化剂在降低苯并噻吩和二苯并噻吩以及噻吩硫物种方面是有活性的。脱硫主要发生在取代的苯并噻吩和取代的二苯并噻吩。这些结果提示在烷基取代的噻吩中 C-S 键更活泼并对裂化更敏感。

取代的噻吩、取代的苯并噻吩以及取代的二苯并噻吩易脱硫是未料到的，并将提高随后 LCO 加氢脱硫过程的效果。众所周知，对 LCO 加氢脱硫过程而言，苯并噻吩和二苯并噻吩的甲基和 / 或烷基取代物使有机硫的脱硫反应性大大地降低，并变成“硬硫”或“难熔硫”。我们的含低量的取代的苯并噻吩和取代的二苯并噻吩的 LCO 在加氢脱硫处理之后，将产生比传统的 FCC 催化剂产生的 LCO 的硫含量更低的柴油燃料。

说明书附图

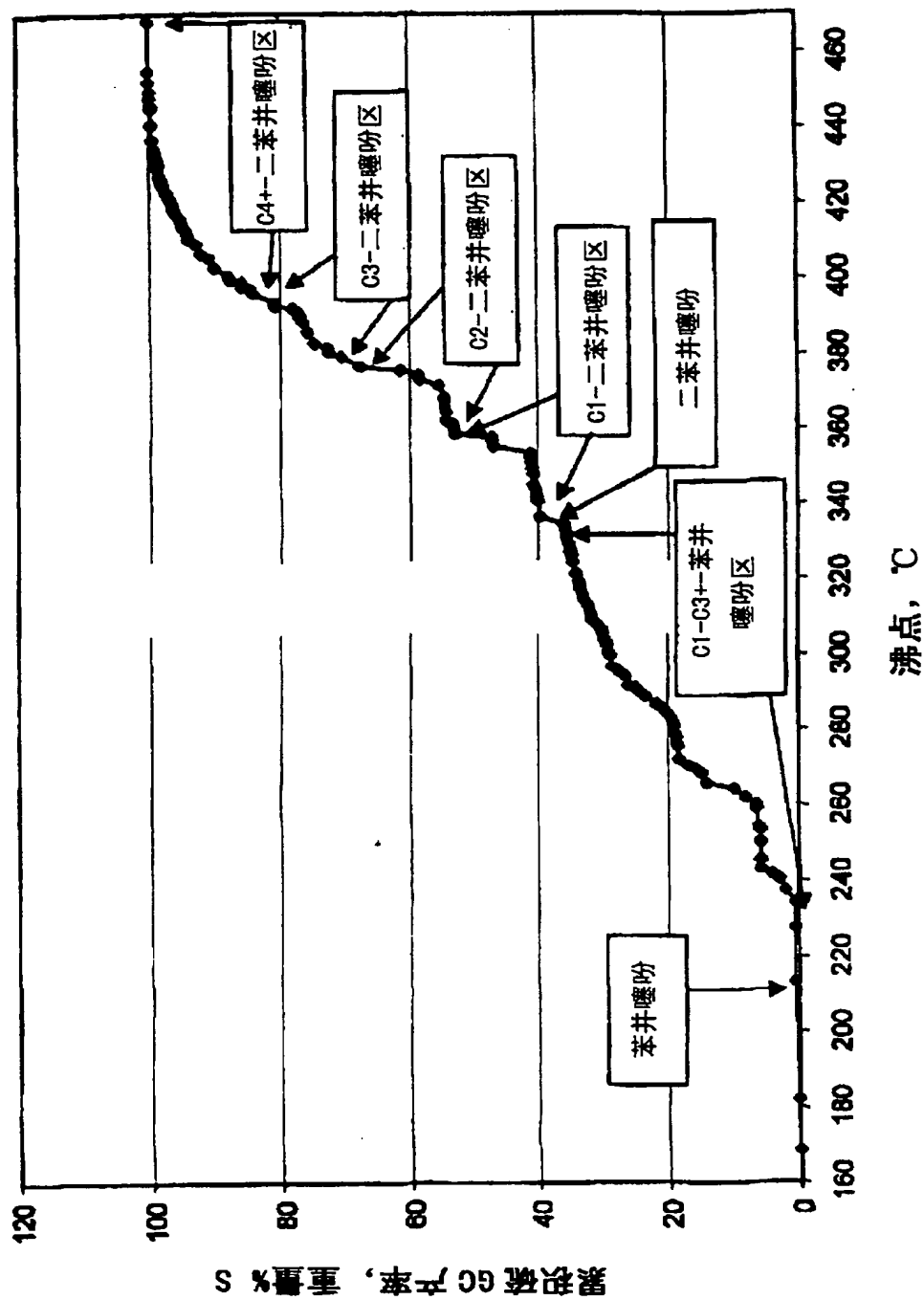


图 1

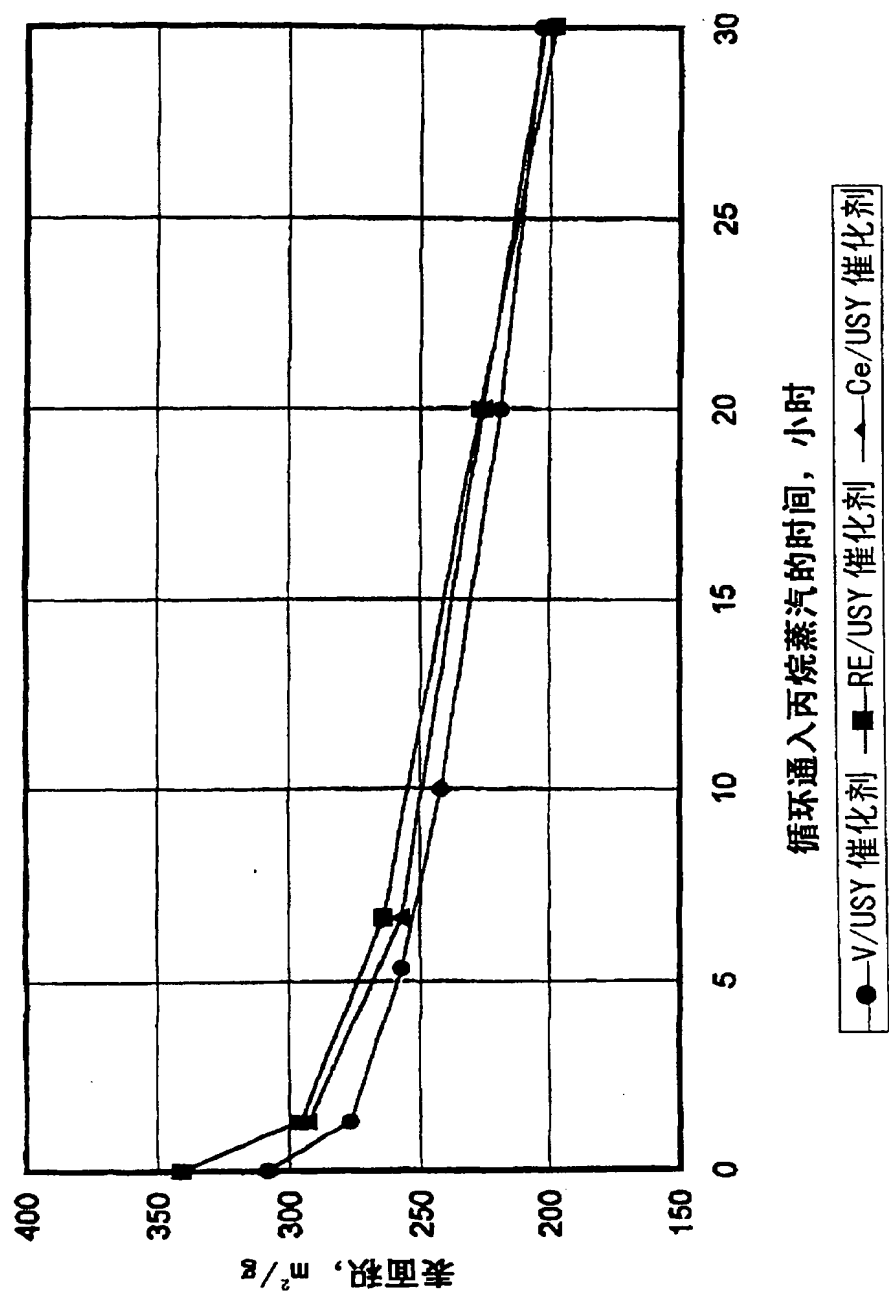


图 2

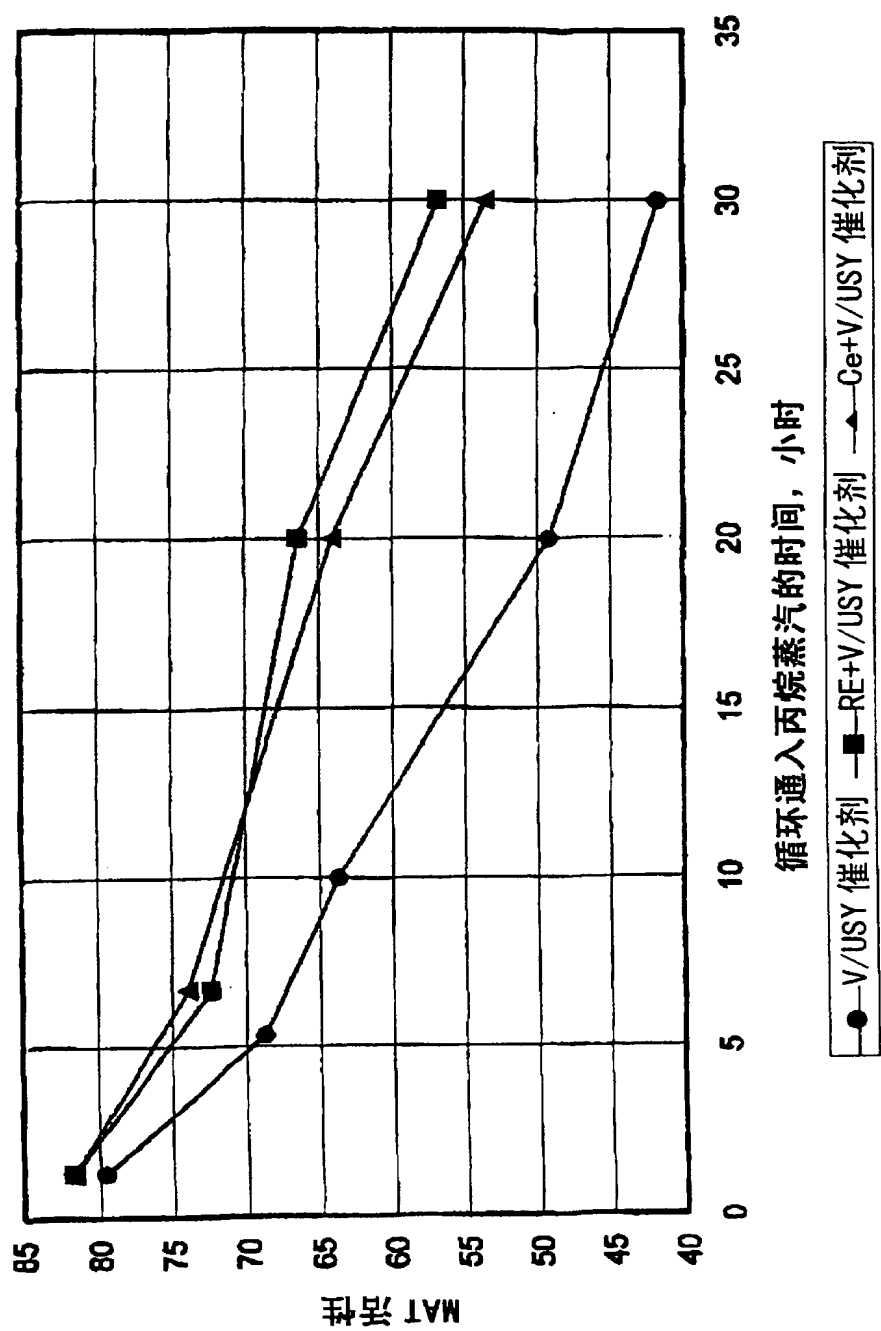


图 3

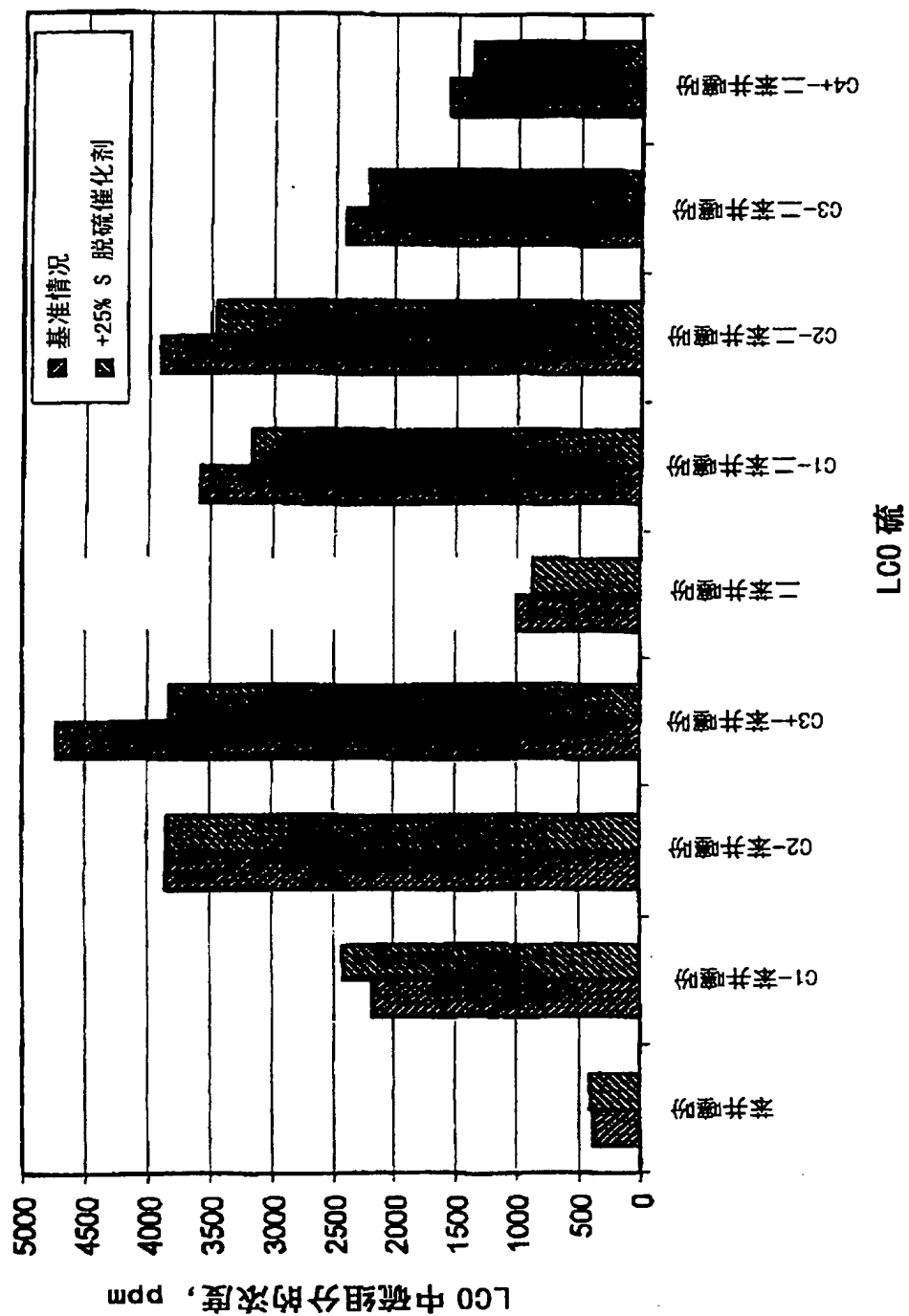


图 4

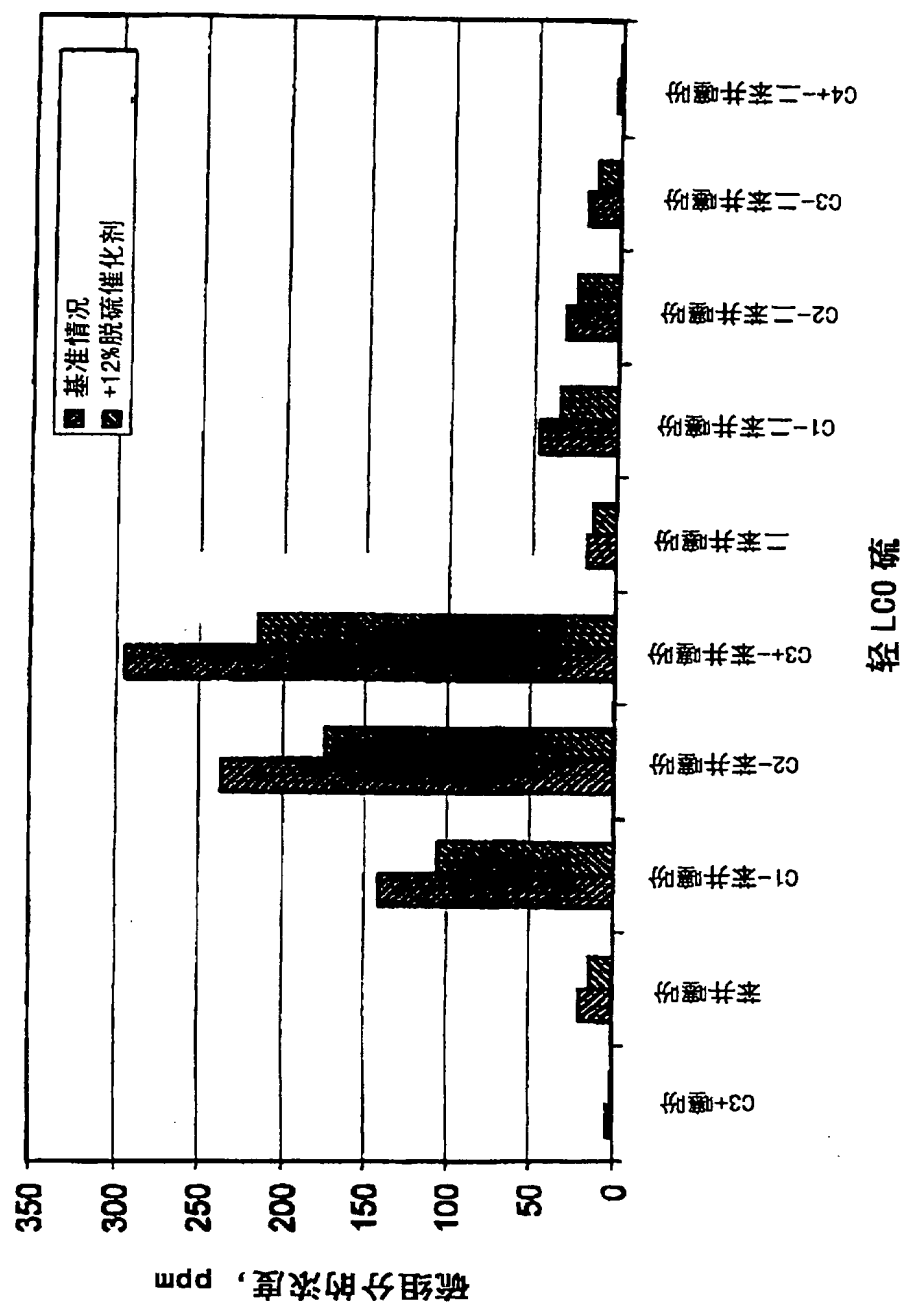


图 5

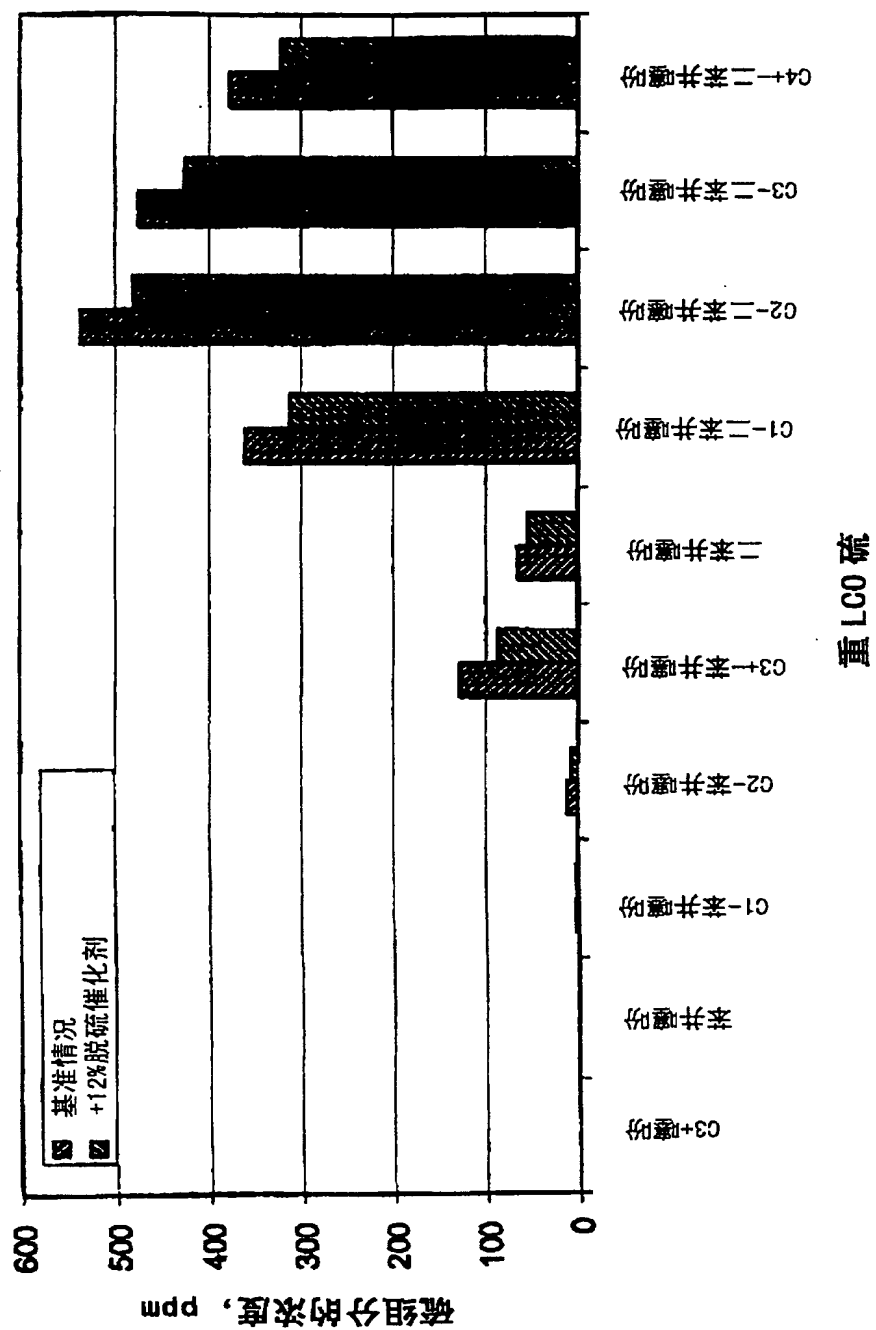


图 9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.